

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-263999
(P2003-263999A)

(43)公開日 平成15年9月19日 (2003.9.19)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 M 8/02

C 25 B 9/10
11/03

H 01 M 4/96

識別記号

F I
H 01 M 8/02

C 25 B 11/03
H 01 M 4/96
8/10

テマコード(参考)
P 4 K 0 1 1
E 5 H 0 1 8

5 H 0 2 6
B

審査請求 未請求 請求項の数17 OL (全 24 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-62477(P2002-62477)
(22)出願日 平成14年3月7日 (2002.3.7)

(71)出願人 000003609
株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1
(72)発明者 稲垣 伸二
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 福嶋 喜章
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(74)代理人 100088155
弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

最終頁に続く

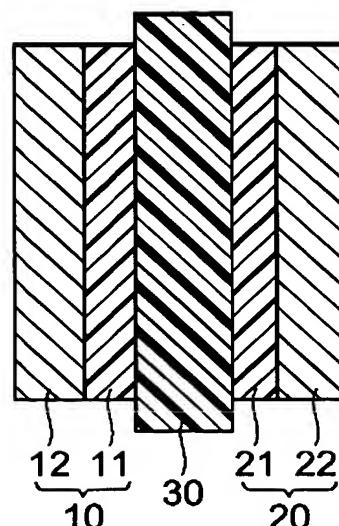
(54)【発明の名称】 膜電極接合体並びにこれを備える燃料電池及び電気分解セル

(57)【要約】

【課題】 電池反応の生成水を電解質膜の加湿に効率よく利用することができ、外部から電解質膜に供給する水量を低減するか又は遮断した場合であっても高い出力を安定的に得ることのできる膜電極接合体、並びに、該膜電極接合体を備える燃料電池及び電気分解セルの提供。

【解決手段】 膜電極接合体1は、アノード10と、カソード20と、アノードとカソードとの間に配置された電解質膜30とを有し、アノード及びカソードがガス拡散電極であり、電解質膜には、金属原子、金属原子に結合した酸素原子、並びに金属原子又は酸素原子に結合した炭素原子を1以上有する有機基からなる骨格と、細孔内において有機基と結合したイオン交換能を有する官能基と、を有する固体電解質が含有されており、かつ、固体電解質には、中心細孔直徑が1~30nmである複数の細孔が形成されていることを特徴とする。

1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体であって、

前記アノード及び前記カソードがガス拡散電極であり、前記電解質膜には、金属原子、前記金属原子に結合した酸素原子、並びに前記金属原子又は前記酸素原子に結合した炭素原子を1以上有する有機基からなる骨格と、前記細孔内において前記有機基と結合したイオン交換能を有する官能基と、を有する固体電解質が含有されており、かつ、

前記固体電解質には、中心細孔直径が1～30nmである複数の細孔が形成されていること、を特徴とする膜電極接合体。

【請求項2】 前記電解質膜が前記固体電解質から構成されていることを特徴とする請求項1に記載の膜電極接合体。

【請求項3】 前記電解質膜には、前記固体電解質と異なる高分子電解質が更に含有されていることを特徴とする請求項1に記載の膜電極接合体。

【請求項4】 前記電解質膜の前記アノードに接触する面に平行な任意の面における前記細孔の数密度が、1×10¹¹個/cm²以上であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の膜電極接合体。

【請求項5】 前記電解質膜が、板状の形状を有しており前記アノードに接触する面から前記カソードに接触する面にかけて貫通する少なくとも1つの連通孔を有する支持体部と、

前記少なくとも1つの連通孔ごとに充填された電解質材料からなるイオン伝導部と、から構成されており、前記イオン伝導部には、前記固体電解質が含有されていること、を特徴とする請求項1に記載の膜電極接合体。

【請求項6】 前記イオン伝導部が前記固体電解質から構成されていることを特徴とする請求項5に記載の膜電極接合体。

【請求項7】 前記イオン伝導部には、前記固体電解質と異なる高分子電解質が更に含有されていることを特徴とする請求項5に記載の膜電極接合体。

【請求項8】 前記連通孔の断面積が0.2～30000nm²であることを特徴とする請求項5～7の何れかに記載の膜電極接合体。

【請求項9】 前記電解質膜の前記アノードに接触する面に平行な任意の面における前記連通孔の数密度が、1×10⁹個/cm²以上であることを特徴とする請求項5～8の何れかに記載の膜電極接合体。

【請求項10】 前記イオン伝導部の前記アノードに接触する面に平行な任意の面における前記細孔の数密度が、1×10¹¹個/cm²以上であることを特徴とする請求項5～9の何れかに記載の膜電極接合体。

【請求項11】 前記固体電解質を構成する前記イオン

交換能を有する官能基が、スルホン酸基、リン酸基及びカルボン酸基からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～10の何れかに記載の膜電極接合体。

【請求項12】 前記骨格が、炭素原子を1以上有する有機基と、前記有機基中の同一若しくは異なる炭素原子に結合した2以上の金属原子と、前記金属原子に結合した1以上の酸素原子と、からなることを特徴とする請求項1～11の何れかに記載の膜電極接合体。

【請求項13】 前記固体電解質内の前記細孔の中心細孔直径が1～5nmであることを特徴とする請求項1～12の何れかに記載の膜電極接合体。

【請求項14】 前記ガス拡散電極は、前記アノード及び／又は前記カソードにおける電極反応を促進する触媒を含んでおり、ガス拡散性及び電気伝導性を有する触媒層を少なくとも備えていることを特徴とする請求項1～13の何れかに記載の膜電極接合体。

【請求項15】 前記ガス拡散電極は、ガス拡散性及び電気伝導性を有するガス拡散層を更に備えており、該ガス拡散層と前記電解質膜との間に前記触媒層が配置されていることを特徴とする請求項14に記載の膜電極接合体。

【請求項16】 請求項1～15の何れかに記載の膜電極接合体を備えることを特徴とする燃料電池。

【請求項17】 請求項1～16の何れかに記載の膜電極接合体と、該膜電極接合体を構成する前記アノードと前記カソードとの間に所定の電圧を印加する電圧印加部と、を備えることを特徴とする電気分解セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、膜電極接合体並びにこれを備える燃料電池及び電気分解セルに関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、アノードに供給する還元剤を含むガス（以下、「燃料ガス」又は「アノード反応ガス」という）の酸化反応と、カソードに供給する酸化剤を含むガス（以下、「カソード反応ガス」という）の還元反応とからなる電気化学反応を利用して発生する電気エネルギーを外部に直接取り出すものであり、比較的低い温度領域の作動条件において高い発電効率を得ることが可能である。また、燃料電池は、上記の電池反応に伴って発生する熱エネルギーの回収も容易である。そのため、燃料電池を備えた発電システムは、カルノー効率の制約を受ける熱機関と比較して高い総合エネルギー効率を達成することが可能となる。更に、燃料電池は、還元剤として水素を用い、酸化剤として酸素を用いた場合には反応生成物が原理的に水のみとなるため、地球環境への悪影響がほとんどないクリーンな発電システムとして注目されている。

【0003】 このような燃料電池は、電極活物質、電解

質及び作動温度等によって分類されるが、中でも電解質として、高分子電解質等からなるイオン交換膜を用いた固体高分子型燃料電池（或いは高分子電解質型燃料電池）は、比較的低温で作動可能でありかつ小型化及び軽量化が容易であること等から、電気自動車等の移動車両や小型コジェネレーションシステムの電源等としての実用化が期待されており、性能向上のための様々な検討がなされている。

【0004】従来一般的な固体高分子型燃料電池は、アノード及びカソードとしてガス拡散電極を使用し、これらのアノード及びカソードの間に電解質膜を配置して接合（或いは接触）させて形成される膜電極接合体を構成要素として少なくとも有している。また、通常、膜電極接合体に使用されるガス拡散電極は、電解質（イオン交換樹脂等）で被覆された触媒担持カーボン微粒子を含有する触媒層と、この触媒層に反応ガスを供給すると共に触媒層において発生する電荷を集電するガス拡散層とからなる。そして、ガス拡散電極の触媒層内には、カーボン等の多孔体微粒子の二次粒子間及び／又は三次粒子間に形成される微少な細孔からなる空隙部が存在し、当該空隙部が反応ガスの拡散流路として機能している。

【0005】従来の膜電極接合体においては、電解質膜及び上述の触媒を被覆している電解質が乾燥して含水量が低下すると、そのイオン伝導度が低下し、その結果、電池電圧が低下して、電池の発電効率が低下する。従って、燃料電池の発電効率を低下させることなく高い水準に保持して作動させるためには、作動中の電池において、高分子電解質膜及び触媒を被覆している電解質の乾燥を防止することが必要となる。

【0006】そのため、例えば、アノード反応ガス及び／又はカソード反応ガスを電池の温度と同等またはそれに近い温度において予め加湿し、アノード反応ガス及び／又はカソード反応ガスの少なくとも一方における水蒸気分圧の値が膜電極接合体の作動温度における飽和水蒸気圧の値にほぼ一致するように調節してから電池に供給する方法や、電池内に加湿用の水を直接供給し、電池内部において水を気化させて加湿する等の方法が従来から知られている。

【0007】また、現在検討されている固体高分子型燃料電池は、その作動温度領域が高分子電解質膜の耐熱性やイオン伝導性等の制約により一般的に低く、その排熱を利用しにくいので、その実用化に向けて、純水素等のアノード反応ガス利用率及び空気等のカソード反応ガス利用率の高い作動条件下において、高い発電効率、高い出力密度を得ることのできる性能が要求されている。

【0008】しかし、上記のような電池反応の反応速度が比較的高い作動条件のもとでは、アノードからカソードに向けて高分子電解質膜中を移動するプロトンに伴って移動する水の量と、カソードの電極反応により生成し凝縮する生成水の量とが多くなる。そのため、これらの

水がカソードから外部に速やかに排出されず、カソードの触媒層内の空隙部がこれらの水により閉塞されてしまう現象、いわゆるフラッディングの現象が起こり易かった。このようなフラッディングが起こると、カソード反応ガスの触媒層の反応サイトへの供給が妨げられ、所望の電池出力を安定的に得られなくなる。

【0009】そのため、例えば、特開平5-36418号公報には、撥水化剤として、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／パーカルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体等の含フッ素樹脂等を、カソード触媒層中に含有させ、カソードの良好な排水性を確保することにより、フラッディングの発生を防止して所望の電池出力を安定して得ることを意図した固体高分子型燃料電池が提案されている。なお、本明細書中において、「A／B共重合体」とは、Aに基づく重合単位とBに基づく重合単位とからなる共重合体を示す。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の燃料電池では、以下のようないくつかの問題点があった。即ち、上述のようにアノード反応ガス及びカソード反応ガスを電池の温度と同等またはそれに近い温度において予め加湿してから電池に供給する場合には加湿用純水が必要であり、その加湿用水を確保するための貯水タンクや、加湿用水を用いた反応ガスの加湿のための加湿器、燃料電池から排出される水を回収するための凝縮器等これらを作動させるための制御装置等の周辺機器が必要となり、発電システムの規模が大きくなると共にその構成が複雑になるという問題があった。また、この場合、発電システム全体として十分な発電効率を得ることが困難であった。

【0011】更に、上記の加湿条件に対応するため大型の周辺機器を使用すると加湿器や凝縮器などの熱交換を伴う機器の温度を迅速に変化させることが困難となる傾向が大きく、反応ガス中の水蒸気分圧も迅速に変動させることができ難くなってしまう傾向が大きくなる。そのため、燃料電池の運転状況の急激な変動に対して、これに見合う加湿用の水蒸気成分の供給を素早く追従させることができ難くなる場合があった。その結果、高分子電解質膜に対してその加湿に必要な水分が十分に供給されず電池出力の低下を招くといった問題や、過剰の水分が電極に供給されてフラッディングの発生を招くといった問題が生じてしまう場合があった。

【0012】更に、電池内に加湿用の水を直接供給し、電池内部において水を気化させて加湿する場合にも、加湿のための設備が必要となり上記と同様の問題があり、特に、電池を低温で作動させる場合では、電池内で水を十分に気化させることができないと、電極中に水が滞留しフラッディングの問題が起こり、電池電圧が急激に低下する。

下するという問題があった。

【0013】また、上述の特開平5-36418号公報に記載の燃料電池においては、触媒層中に撥水化剤を含有させることにより、撥水性の高い空隙部を構築できるものの、撥水化剤の絶縁性による電極の電気抵抗の増大や、触媒層の層厚の増大による触媒層内のガス拡散性の低下により、かえって電池出力が低下するという問題があった。また、この場合にも発電システムの規模が大きくなると共にその構成が複雑になると見出されるという問題があつた。

【0014】一方、上記の加湿にともなう発電システム全体のエネルギー損失を低減するとともにコンパクト化を図るために、例えば、電極に供給する反応ガス中に含まれる水蒸気分圧を電池の作動温度における飽和水蒸気圧未満とする等の加湿用水の使用量を少なくした状態、すなわち、いわゆる「低加湿」の条件のもとでの電池の運転を試みる場合、或いは、電極に供給する反応ガスを全く加湿せず、例えば、電池反応の生成水を利用して作動中の電池の水分量の管理を行ういわゆる「無加湿」の条件のもとでの運転を試みる場合がある。

【0015】しかし、このような加湿条件のもとで電池を作動させた場合、高分子電解質膜や電極に含有されるイオン交換樹脂の乾燥を充分に防止できず、意図に反して電池電圧が低下し、作動中の発電効率が低下するという問題があつた。

【0016】すなわち、これまでカソードにおける生成水を電解質膜や触媒層中の電解質の加湿に有効利用できる構成を有し、上述のような低加湿の条件或いは無加湿条件のもどでも充分に作動する膜電極接合体及びこれを備えた燃料電池はこれまでに実現されていなかった。

【0017】更に、上記従来の構成の膜電極接合体を電気分解セルに用いた場合にも充分な電解効率を得ることができないという問題があつた。

【0018】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、電池反応の生成水を電解質膜の加湿に効率よく利用することができ、外部から電解質膜に供給する水量を低減するか又は遮断した場合であつても高い出力を安定的に得ることのできる膜電極接合体、並びに、コンパクト化が容易で高い発電効率を得ることができる燃料電池及びコンパクト化が容易で高い電解効率を得ることができる電気分解セルを提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意研究を重ねた結果、中心細孔直径が特定の範囲内にある細孔を有する有機材料の構造と無機材料の構造とを併有する「有機無機複合材料」を用い、更にその複合材料の骨格を構成する有機基にイオン交換能を有する官能基を結合させた固体電解質を構成材料として含有させた電解質膜を形成し、これを用いて膜電極

接合体を構成することにより、作動中に外部から電解質膜に供給する水を低減するか又は遮断した場合であつても出力の低下を充分に抑制することができるを見出し、本発明に到達した。

【0020】すなわち、本発明は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置された電解質膜とを有する膜電極接合体であつて、アノード及びカソードがガス拡散電極であり、電解質膜には、金属原子、金属原子に結合した酸素原子、並びに金属原子又は酸素原子に結合した炭素原子を1以上有する有機基からなる骨格と、細孔内において有機基と結合したイオン交換能を有する官能基と、を有する固体電解質が含有されており、かつ、固体電解質には、中心細孔直径が1～30nmである複数の細孔が形成されていること、を特徴とする膜電極接合体を提供する。

【0021】ここで、本発明において「膜電極接合体」とは、電解質膜と電極とが熱処理等（例えばホットプレス等）により互いに接合されて一体化させられた状態のもの、又は、電解質膜と電極とが分離可能に接触させられた状態のものを示す。また、本発明において「ガス拡散電極」とは、触媒を含んでおりかつガス拡散性及び電気伝導性を有する触媒層を少なくとも有する電極を示す。

【0022】上述の骨格構造と上述の中心細孔直径の条件を満たす細孔とを有し、更に、その細孔内に有機基に結合したイオン交換能を有する官能基を有する上述の本発明にかかる「固体電解質」は、該固体電解質が存在する環境温度における細孔内の水蒸気分圧 p が該環境温度における飽和水蒸気圧 p_0 未満（すなわち、 p と p_0 との比 p/p_0 で表現される「水蒸気の相対圧力」 p/p_0 が1.0未満）であつても、毛管凝縮現象により細孔内に充分に水を液体状態で保持することができる。そして、このように水で十分に満たされた細孔内においては、イオン交換能を有する官能基によって、高分子電解質の場合と同様のイオン伝導機構で水中のイオンを十分に伝導することができる。

【0023】そのため、この固体電解質を含有する電解質膜も、電解質膜が存在する環境温度における細孔内の水蒸気分圧 p が該環境温度における飽和水蒸気圧 p_0 未満であつても、高いイオン伝導率を保持することができる。

【0024】従つて、この電解質膜を搭載する本発明の膜電極接合体は、外部から電解質膜に供給する水量を低減するか又は遮断した場合であつても、電解質膜が毛管凝縮現象によりカソードの生成水をその細孔内に保持してイオン伝導率の低下が充分に防止されるので、高い出力を安定的に得ることができる。即ち、本発明の膜電極接合体は、アノードに供給する反応ガス及びカソードに供給する反応ガスの少なくとも一方における水蒸気分圧を膜電極接合体の作動温度における飽和水蒸気圧未満と

した場合であっても、カソードの生成水を電解質膜の加湿に効率よく利用することができ、高い出力を安定的に得ることができる。

【0025】そのため、本発明の膜電極接合体は、先に述べたような、作動中の電解質膜や触媒層中の電解質の加湿のために外部から投入する加湿用水量を大幅に低減することができ、更には加湿用水を不要とすることもできる。従って、本発明の膜電極接合体は、加湿のための周辺機器の規模を大幅に縮小することができ、発電システム全体の構成をシンプルかつコンパクトにすることが容易にできる。

【0026】また、上記の骨格構造を有する固体電解質は高い機械的強度及び耐熱性を有しているので、本発明の膜電極接合体にかかる電解質膜は、従来の高分子電解質膜よりも機械的強度及び耐熱性が高い。そのため、本発明の膜電極接合体は、高分子電解質膜を搭載した膜電極接合体よりも広い温度領域での作動が可能となる。例えば、本発明の膜電極接合体は、-40～500°Cの温度領域で作動させることができる。

【0027】従来の高分子電解質膜を搭載した膜電極接合体では、アノードの反応ガスとして水素を使用する場合、この水素をメタノールやメタンなど炭化水素系原料の改質反応により得ることが検討されており、そのための改質装置を発電システムに組み込むことも検討されているが、この改質反応の反応温度が膜電極接合体の作動温度よりも高温であるため、改質反応により得られる水素及び水蒸気を含むガスは膜電極接合体の作動温度まで冷却してから供給する必要があり、そのための凝縮器等の周辺機器の規模が大きくなっていた。これに対して、本発明の膜電極接合体は従来のものよりも高温で作動できるので、上記の凝縮器等の周辺機器を設ける場合にもその規模を大幅に縮小することが可能である。この観点からも本発明の膜電極接合体は、発電システム全体の構成をシンプルかつコンパクトにすることが容易にできる。更に、本発明の膜電極接合体は従来のものよりも高温で作動できるので、アノードに水素のかわりにメタノールを直接導入するいわゆる直接メタノール型燃料電池(DMFC)の膜電極接合体として使用する場合にも有用である。

【0028】更に、本発明の膜電極接合体の場合、カソードの生成水は電解質膜中の固体電解質の細孔に充分に保持されるため、例えば、カソードの生成水の外部への排出を防止するための撥水層を特別に設ける必要がないので、電極の構成をシンプルにできる。

【0029】また、電極に供給する反応ガスの加湿条件を、反応ガス中に含まれる水蒸気分圧を電池の作動温度における飽和水蒸気圧と同じ値として作動させる場合、従来の高分子電解質膜を搭載した膜電極接合体では、アノードからカソードに向けて高分子電解質膜中を移動するプロトンに伴って水が移動するため、作動中にアノ-

ド側からの加湿が不十分となる場合には、高分子電解質膜のアノードの側の領域において電解質抵抗が増大する傾向が大きくなり、一方、カソードの側の領域においては、アノードから移動する水と、カソードの電極反応により生成し凝縮する生成水とによりカソードの触媒層内の空隙部でフラッディングが発生する傾向が大きくなっていた。

【0030】しかし、本発明の膜電極接合体は、上記従来と同様の加湿条件で作動させた場合においても、先に述べた細孔の毛管凝縮現象により上記のような作動中の電解質膜中の水の偏在は充分に防止されるため、従来の高分子電解質膜を搭載した膜電極接合体に比較して安定した出力を得ることができる。

【0031】また、本発明は、上述した本発明の膜電極接合体を備えることを特徴とする燃料電池を提供する。上述した本発明の膜電極接合体を備えることにより、本発明の燃料電池はこれを含む発電システムのコンパクト化を容易に図ることができしかも高い発電効率を得ることができる。

【0032】更に、本発明は、上述した本発明の膜電極接合体と、該膜電極接合体を構成するアノードとカソードとの間に所定の電圧を印加する電圧印加部と、を備える電気分解セルを提供する。上述した本発明の膜電極接合体を備えることにより、本発明の燃料電池はこれを含む電解システムのコンパクト化を容易に図ることができしかも高い電解効率を得ることができる。

【0033】

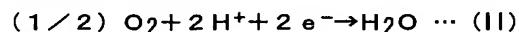
【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明においては、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【0034】【第一実施形態】図1は、本発明の膜電極接合体の第一実施形態を示す模式断面図である。また、図2は図1に示した膜電極接合体を備える燃料電池の好適な一実施形態を示す模式断面図である。図2に示す燃料電池2は、移動車両や小型コジェネレーションシステムの電源として採用すると好適な燃料電池である。この燃料電池2は、アノード反応ガスと、カソード反応ガスとを利用した電気化学反応によって電気エネルギーを発生する。

【0035】この燃料電池2は、主として、平板状の膜電極接合体1と、膜電極接合体1の両側に配置された2つのセパレータ40とセパレータ50とから構成されている。更に、膜電極接合体1は、主として、ガス拡散電極であるアノード10と、ガス拡散電極であるカソード20と、アノード10とカソード20との間に配置されるプロトン伝導性を有する電解質膜30とから構成されている。

【0036】この燃料電池2では、例えば、メタノールや天然ガスといった炭化水素系原燃料を水蒸気改質して

生成される水素含有ガス（燃料ガス）がアノード反応ガスとして用いられ、例えば、空気等の酸素含有ガスがカソード反応ガスとして用いられる。この場合、アノード10においては以下の(I)式に、カソード20においては以下の(II)式に、それぞれ示す電極反応が進行し、全体として(III)式に示す全電池反応が進行する。



【0037】以下、図1及び図2に基づいて本実施形態の各構成要素の詳細について説明する。先ず、電解質膜30について説明する。電解質膜は先に述べた固体電解質のみから形成される膜であってもよく、固体電解質の他に該固体電解質とは異なる電解質が更に含有されてもよい。固体電解質と異なる電解質としてはプロトン導電性を有する高分子電解質が好ましい。

【0038】先ず、電解質膜30に含有される固体電解質について説明する。本発明において用いられる固体電解質は、中心細孔直径1～30nmの細孔を有し、且つ、金属原子、前記金属原子に結合した酸素原子、並びに前記金属原子又は前記酸素原子に結合した炭素原子を1以上有する有機基からなる骨格と、前記細孔内において前記有機基と結合したイオン交換能を有する官能基と、を有するものである。

【0039】本発明にかかる固体電解質において、細孔の中心細孔直径は、前述の通り1～30nmであり、好みしくは1～10nmであり、より好みしくは1～5nmである。細孔の中心細孔直径が30nmを超えると、毛管凝縮現象が発現しにくくなり、先に述べた水蒸気の相対圧力 p/p_0 が1.0未満である場合に細孔内を電解質液で十分に満たすことができなくなる。また、一般に、細孔の中心細孔直径の減少に伴い毛管凝縮現象が発現しやすくなるが、中心細孔直径が1nm未満であると、水が液体ではなく固体に近い状態となり、十分なイオン伝導性が発現しにくくなる。

【0040】なお、毛管現象が起こる相対圧力(p/p_0)と細孔直径(D)との関係は下記式(ケルビン式)で表すことができる。ここで、下記式中、 γ は凝集液体(すなわち水)の表面張力を表し、 V_L は凝集液体のモル分子容積を表し、 θ は細孔壁と凝集液体との接触角を表し、Rは気体定数を表し、Tは絶対温度を表す。上記式から、細孔直径が小さいほど毛管現象が起こる相対圧力が低くなることが分かる。

$$\ln(p/p_0) = -(2\gamma V_L \cos \theta) / [(D/2)RT]$$

【0041】なお、本発明において、「中心細孔直径」とは、細孔容積(V)を細孔直径(D)で微分した値(dV/dD)を細孔直径(D)に対してプロットした曲線(細孔径分布曲線)の最大ピークにおける細孔直径

である。

【0042】また、細孔径分布曲線は、次に述べる方法により求めることができる。すなわち、固体電解質を液体窒素温度(-196°C)に冷却して窒素ガスを導入し、定容量法あるいは重量法によりその吸着量を求め、次いで、導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットし、吸着等温線を得る。この吸着等温線を用い、Cranston-Inklay法、Pollimore-Heal法、BJH法等の計算法により細孔径分布曲線を求めることができる。

【0043】本発明にかかる固体電解質は、細孔径分布曲線における中心細孔直径の±40%の範囲に全細孔容積の60%以上が含まれることが好ましい。ここで、「細孔径分布曲線における最大ピークを示す細孔直径の±40%の範囲に全細孔容積の60%以上が含まれる」とは、例えば、中心細孔直径が3.00nmである場合、この3.00nmの±40%、すなわち1.80～4.20nmの範囲にある細孔の容積の合計が、全細孔容積の60%以上を占めていることを意味する。この条件を満たす有機無機複合材料は、細孔の直径が非常に均一であることを意味する。

【0044】また、本発明にかかる固体電解質の比表面積については特に制限はないが、700m²/g以上であることが好ましい。比表面積は、吸着等温線から BET等温吸着式を用いて BET比表面積として算出することができる。

【0045】さらに、本発明にかかる固体電解質は、そのX線回折パターンにおいて1nm以上のd値に相当する回折角度に1本以上のピークを有することが好ましい。X線回折ピークはそのピーク角度に相当するd値の周期構造が試料中にあることを意味する。したがって、1nm以上のd値に相当する回折角度に1本以上のピークがあることは、細孔が1nm以上の間隔で規則的に配列していることを意味する。

【0046】本発明にかかる固体電解質が有する細孔は、粒子の表面のみならず内部にも形成される。この細孔の形状は特に制限はないが、例えば、トンネル状に貫通したものであってもよく、また、球状もしくは多角形状の空洞が互いに連結したような形状を有していてもよい。

【0047】本発明にかかる固体電解質は、前述の通り、金属原子、前記金属原子に結合した酸素原子、並びに前記金属原子又は前記酸素原子に結合した炭素原子を1以上有する有機基からなる骨格を有するものである。このような骨格としては、例えば下記の骨格(a)、(b)：

(a) 炭素原子を1以上有する有機基と、前記有機基中の同一若しくは異なる炭素原子に結合した2以上の金属原子と、前記金属原子に結合した1以上の酸素原子とかなる骨格(以下、「有機無機ハイブリッド系骨格」と

いう) :

(b) 金属原子と金属原子に結合した酸素原子とからなる無機系骨格において、金属原子又は酸素原子に炭素原子を1以上有する有機基が結合した骨格(以下、「表面修飾型有機無機複合骨格」という)、が挙げられる。

【0048】先ず、(a) 有機無機ハイブリッド系骨格を有する固体電解質について以下に説明する。

【0049】有機無機ハイブリッド系骨格における有機基は、2以上の金属原子と結合するために2価以上の価数を有することが必要である。このような有機基としては、例えば、アルカン、アルケン、アルキン、ベンゼン、シクロアルカン等の炭化水素から2以上の水素原子が脱離して生じる2価以上の有機基が挙げられる。なお、本発明にかかる有機無機ハイブリッド系骨格は、上記の有機基を1種のみ含むものであっても、2種以上含むものであってもよい。

【0050】本発明においては、適度な架橋度の固体電解質が得られることから、有機基の価数は2価であることが好ましい。2価の有機基としては、メチレン基($-CH_2-$)、エチレン基($-CH_2CH_2-$)、トリメチレン基($-CH_2CH_2CH_2-$)、テトラメチレン基($-CH_2CH_2CH_2CH_2-$)、1, 2-ブチレン基($-CH(C_2H_5)CH-$)、1, 3-ブチレン基($-CH(CH_3)CH_2CH_2-$)、フェニレン基($-C_6H_4-$)、ジエチルフェニレン基($-C_2H_4-C_6H_4-C_2H_4-$)、ビニレン基($-CH=CH-$)、プロペニレン基($-CH_2-CH=CH-$)、ブテニレン基($-CH_2-CH=CH-CH_2-$)、アミド基($-CO-NH-$)、ジメチルアミノ基($-CH_2-NH-CH_2-$)、トリメチルアミン基($-CH_2-N(CH_3)-CH_2-$)等が挙げられるが、これらの中でも、結晶性の高い多孔質粒子を得ることが可能であることから、メチレン基、エチレン基、フェニレン基が好ましい。

【0051】上記の有機基における同一もしくは異なる炭素原子には2以上の金属原子が結合するが、この金属原子の種類は特に制限されず、例えば、ケイ素、アルミニウム、チタン、マグネシウム、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、モリブデン、コバルト、ニッケル、ガリウム、ベリリウム、イットリウム、ランタン、ハフニウム、スズ、鉛、バナジウム、ホウ素が挙げられる。中でも、有機基及び酸素との結合性が良好なことから、ケイ素、アルミニウム、チタンが好ましい。なお、上記の金属原子は有機基と結合するとともに酸素原子と結合して酸化物を形成するが、この酸化物は2種以上の金属原子からなる複合酸化物であってもよい。

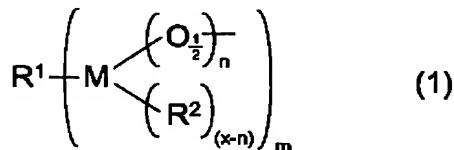
【0052】有機無機ハイブリッド系骨格は、上述の有機基、金属原子及び酸素原子の結合により形成されるものであるが、この結合の種類は限定されず、例えば、共

有結合、イオン結合が挙げられる。また、有機基に結合する金属原子の数や金属原子に結合する酸素原子の数によって、異なった骨格(直鎖状、梯子状、網目状、分歧状等)の固体電解質が生じる。

【0053】有機無機ハイブリッド系骨格において、有機基は2以上の金属原子と結合しその金属原子は1以上の酸素原子と結合するため、有機基は金属酸化物の骨格中に取り込まれる。この結果、本発明にかかる固体電解質は有機／無機の両方の表面特性を示すようになる。

【0054】このような有機無機ハイブリッド骨格の中でも、下記一般式(1)で表される構成単位の少なくとも1種からなるものが好ましい。

【化1】



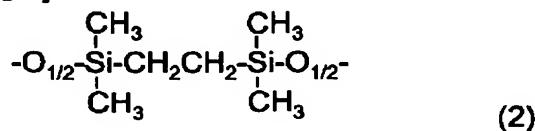
【0055】ここで、上記式(1)中、 R^1 は炭素原子を1以上有する有機基を表し、Mは金属原子を表す。 R^1 及びMの具体例としては、それぞれ上記の有機基及び金属原子の説明において例示された基又は原子が挙げられる。

【0056】また、上記式(1)中、 R^2 は水素原子、水酸基又は炭化水素基を表す。 R^2 が炭化水素基である場合その種類に制限はないが、 R^2 としては、例えば、炭素数が1～10のアルキル基、炭素数が1～10のアルケニル基、フェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。

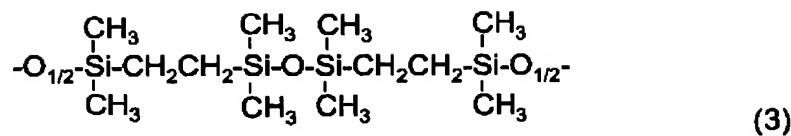
【0057】更に、上記式(1)におけるxは金属Mの価数から1を差し引いた整数、nは1以上x以下の整数、mは2以上の整数を表す。なお、Mが結合する R^1 の炭素は同一でも異なっていてもよい。また、「 $-O_{1/2}-$ 」は、これらが2つ結合することにより「 $-O-$ 」となる基を表す。

【0058】ここで、上記式(1)において、 R^1 、M、 R^2 、n、mが、それぞれエチレン基、ケイ素原子、メチル基、1、2である場合は、一般式(1)は下記化学式(2)で表され、化学式(2)の構成単位が2個連結した骨格は下記化学式(3)で表される。

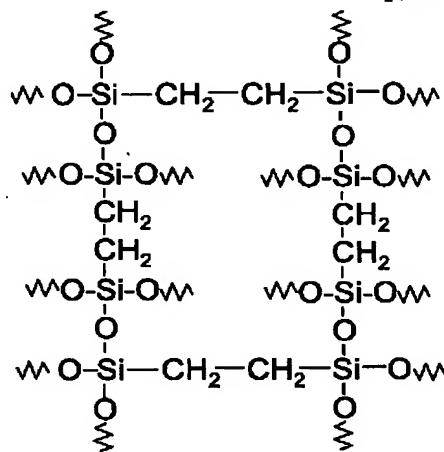
【化2】



【化3】



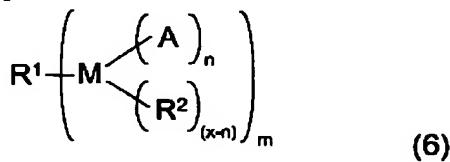
【0059】また、上記式(1)において、R¹、M、n、mが、それぞれエチレン基、ケイ素原子、3、2である場合は、式(1)は下記化学式(4)で表され、化学式(4)の構成単位が複数個連結すると網状構造を形成する。更に、下記化学式(5)はその網状構造の一例として化学式(4)の構成単位の4個が連結した場合示すものである。



【0060】本発明にかかる有機無機ハイブリッド系骨格は、上記式(1)において、R¹、M、R²、n、mが異なる複数種の構成単位からなるものであってもよく、例えば、上記化学式(2)で表される構成単位と上記化学式(4)で表される構成単位とからなるものであってもよい。また、本発明にかかる固体電解質が有機無機ハイブリッド系骨格として上記一般式(1)で表される構成単位を有する場合、その構成単位以外に、例えば、「Si-(O_{1/2})₄₋」、「Ti-(O_{1/2})₄₋」等の構成単位を有していてもよい。

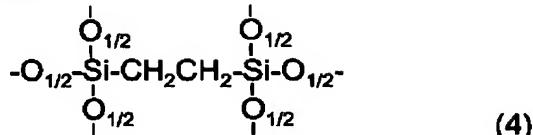
【0061】有機無機ハイブリッド系骨格を有する固体電解質は、例えば、下記一般式(6)で表される化合物の少なくとも1種類を重縮合することにより得ることができる。

【化6】

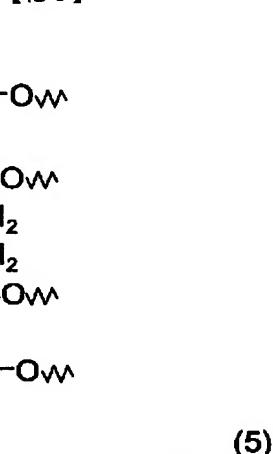


【0062】ここで、式(6)中、R¹、M及びR²はそれぞれ上記一般式(1)におけるR¹、M、R²と同一である。また、Aは、アルコキシル基又はハロゲン原子を表し、xは金属Mの価数から1を差し引いた整数、nは

【化4】



【化5】



1以上×以下の整数、mは1以上の整数を表す。なお、Mが結合するR¹の炭素は同一でも異なっていてよい。

【0063】また、上記式(6)のAがアルコキシル基である場合、そのアルコキシル基中の酸素に結合した炭化水素基の種類は特に制限されず、例えば、鎖式、環式、脂環式の炭化水素を挙げることができる。この炭化水素基は、好ましくは炭素数1～5の鎖式アルキル基であり、より好ましくは、メチル基またはエチル基である。

【0064】更に、上記一般式(6)のAがハロゲン原子である場合、その種類も特に制限されず、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子を挙げることができるが、これらの中でも、塩素及び臭素が好ましい。

【0065】例えば、上記式(6)において、R¹、M、A、n、mがそれぞれ、フェニレン基、ケイ素、メトキシ基、3、2である場合は、式(6)で表される化合物は、(CH₃O)₃Si-C₆H₄-Si(OCH₃)₃で表される1,2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼンとなる。

【0066】また、例えば、上記式(6)において、R¹、M、A、n、mがそれぞれ、フェニレン基、ケイ素、塩素、3、2である場合は、式(6)で表される化合物は、Cl₃Si-C₆H₄-SiCl₃で表される

1, 2-ビス(トリクロロシリル)ベンゼンとなる。

【0067】更に、本発明においては、一般式(6)で表される化合物に、アルコキシシラン、チタニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド等を加えて重縮合してもよい。

【0068】アルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシラン等を用いることができる。また、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、エポキシ基等の官能基を有するアルコキシシランを用いることができる。

【0069】チタニウムアルコキシドとしては、例えば、チタニウムブトキシド、チタニウムイソプロポキシド、チタニウムエトキシドを用いることができ、アルミニウムアルコキシドとしては、例えば、アルミニウムイソプロポキシドを用いることができる。また、塩素化ケイ素(SiC14)を始めとする各種ハロゲン化金属も用いることができる。

【0070】また、上記式(6)で表される化合物やアルコキシシラン等に、擬ペーマイト、アルミニ酸ソーダ、硫酸アルミニウム、ジアルコキシアルミノトリアルコキシシラン等を加えて反応させることにより、SiO₂-Al₂O₃の骨格を導入することができる。また、硫酸バナジル(VOSO₄)、ホウ酸(H₃BO₃)、塩化マンガン(MnCl₂)等を加えて反応させることにより、V、B、Mnを骨格に導入することができる。

【0071】次に、有機無機ハイブリッド系骨格を有する固体電解質の製造方法について説明する。

【0072】有機無機ハイブリッド系骨格を有する固体電解質を製造する際には、上記式(6)で表される化合物を、界面活性剤を含む水溶液に加え酸性もしくはアルカリ性条件下で重縮合することが好ましい。

【0073】界面活性剤としては、陽イオン性、陰イオン性、非イオン性のいずれの界面活性剤も使用することができます。このような界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム[C_nH_{2n+1}N(CH₃)₃]、アルキルアンモニウム、ジアルキルジメチルアンモニウム、ベンジルアンモニウムの塩化物、臭化物、ヨウ化物あるいは水酸化物等の他、脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤、一級アルキルアミン等が挙げられる。アルキルトリメチルアンモニウム[C_nH_{2n+1}N(CH₃)₃]としてはアルキル基の炭素数が8~18のものを用いることが好ましい。

【0074】非イオン性界面活性剤としては、疎水性成分として炭化水素基を有し、親水性成分としてポリエチレンオキサイド鎖を有するポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤が挙げられる。このような界面活性剤としては、例えば、C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₂₀H、C₁₂H₂₅(OCH₂CH₂)₄₀H、C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₁₀H、C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₂₀H、

C₁₈H₃₇(OCH₂CH₂)₁₀H、C₁₈H₃₅(OCH₂CH₂)₁₀H、C₁₂H₂₅(OCH₂CH₂)₂₃H等が挙げられる。

【0075】また、ソルビタン脂肪酸エステル成分とポリエチレンオキサイド成分を有した界面活性剤を使用することもできる。このような界面活性剤としては、Trition X-100(アルドリッヂ)、ポリエチレンオキサイド(20)ソルビタンモノラウリレート(Tween 20)、アルドリッヂ)、ポリエチレンオキサイド(20)ソルビタンモノパルミテート(Tween 40)、ポリエチレンオキサイド(20)ソルビタンモノステアレート、ポリエチレンオキサイド(20)ソルビタンモノオリエート(Tween 60)、ソルビタンモノパルミテート(Span 40)等が挙げられる。

【0076】また、界面活性剤としては、3つのポリアルキレンオキサイド鎖からなるトリブロックコポリマーも用いることができる。中でも、ポリエチレンオキサイド(EO)鎖-ポリプロピレンオキサイド(PO)鎖-ポリエチレンオキサイド(EO)鎖で表されるトリブロックコポリマーが好ましい。EO鎖の繰り返し数がx、PO鎖の繰り返し数がyである時、このトリブロックコポリマーは(EO)x(PO)y(EO)xとして表すことができる。本発明において用いられるトリブロックコポリマーの、x、yには特に制限はないが、xは5~110、yは15~70であることが好ましく、xは15~20、yは50~60であることがより好ましい。

【0077】さらに、界面活性剤として、ポリプロピレンオキサイド(PO)鎖-ポリエチレンオキサイド(EO)鎖-ポリプロピレンオキサイド(PO)鎖のトリブロックコポリマー((PO)x(EO)y(PO)x)も好ましく使用できる。ここで、x、yには特に制限はないが、xは5~110、yは15~70であることが好ましく、xは15~20、yは50~60であることがより好ましい。

【0078】上記のトリブロックコポリマーとしては、(EO)5(PO)70(EO)5、(EO)13(PO)30(EO)13、(EO)20(PO)30(EO)20、(EO)26(PO)39(EO)26、(EO)17(PO)56(EO)17、(EO)17(PO)58(EO)17、(EO)20(PO)70(EO)20、(EO)80(PO)30(EO)80、(EO)106(PO)70(EO)106、(EO)100(PO)39(EO)100、(EO)19(PO)33(EO)19、(EO)26(PO)36(EO)26が挙げられる。中でも、(EO)17(PO)56(EO)17、(EO)17(PO)58(EO)17を用いることが好ましい。これらのトリブロックコポリマーはBASF社等から入手可能であり、また、小規模製造レベルで所望のx値とy値を有するトリブロックコポリマーを得ることができる。上記のトリブロックコポリマーは1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができ

る。

【0079】また、エチレンジアミンの2個の窒素原子にそれぞれ2本のポリエチレンオキサイド(EO)鎖-ポリプロピレンオキサイド(PO)鎖が結合したスターダイブロックコポリマーも使用することができる。このようなスターダイブロックコポリマーとしては、((EO)113(PO)22)2NCH₂CH₂N((PO)22(EO)113)2、((EO)3(PO)18)2NCH₂CH₂N((PO)18(EO)3)2、((PO)19(EO)16)2NCH₂CH₂N((EO)16(PO)19)2等が挙げられる。上記のスターダイブロックコポリマーは1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0080】有機無機ハイブリッド系骨格を有する固体電解質は、上記式(6)で表される化合物(及び必要によりアルコキシラン等の無機系化合物)を、界面活性剤を含む水溶液に加え、酸性、アルカリ性若しくは中性条件下で重縮合することにより得ることができる。

【0081】また、有機金属化合物(及び必要により無機系化合物)を、界面活性剤の非存在下、酸性もしくはアルカリ性条件下で重縮合してオリゴマーを形成させ、このオリゴマーを含む水溶液中に界面活性剤を加え、酸性もしくはアルカリ性条件下でさらに重縮合させることもできる。

【0082】界面活性剤存在下における重縮合においては、アルカリ性条件下による重縮合と、酸性条件下による重縮合とを交互に行うこともできる。この際、アルカリ性条件と酸性条件の順序は特に制限はないが、酸性条件で重縮合を行ってアルカリ性条件で重縮合を行うと、重合度が高まる傾向にある。なお、重縮合反応においては、攪拌と静置を交互に行うことが好ましい。

【0083】重縮合の反応温度は、0～100°Cの範囲が好ましいが、温度が低い方が生成物の構造の規則性が高くなる傾向がある。構造の規則性を高くするために好ましい反応温度は20～40°Cである。一方、反応温度が高い方が、重合度が高く構造の安定性が高くなる傾向がある。重合度を高くするために好ましい反応温度は60～80°Cである。

【0084】重縮合反応の後、熟成を行った後に生成した沈殿あるいはゲルを濾過し、必要に応じて洗浄を行つた後に乾燥すると、細孔内に界面活性剤が充填されたままの多孔体前駆体が得られる。

【0085】この多孔体前駆体を、重縮合反応において使用したものと同じ界面活性剤を含む水溶液(典型的には重縮合反応時と同等かそれ以下の界面活性剤濃度とする)中あるいは水等の電解質液中に分散させ、当該前駆体を50～200°Cで水熱処理することができる。この場合、重縮合反応において使用した溶液をそのままあるいは希釈して加熱することができる。加熱温度は60～100°Cであることが好ましく、70～80°Cであることがより好ましい。また、この時のpHは弱アルカリ性

であることが好ましく、pHは例えば8～8.5であることが好ましい。この水熱処理の時間には特に制限はないが、1時間以上が好ましく、3～8時間がより好ましい。

【0086】この水熱処理後、多孔体前駆体を濾過した後に、乾燥し、余剰の処理液を取り去る。なお、多孔体前駆体を上記水溶液あるいは溶媒中に分散してpH調整後水熱処理を開始する前に、あらかじめ室温で数時間～数十時間程度攪拌処理を行つてもよい。

【0087】次いで、多孔体前駆体から界面活性剤を除去するが、その方法としては、例えば、焼成による方法と水やアルコール等の溶媒で処理する方法が挙げられる。このようにして多孔体前駆体から有機無機ハイブリッド系骨格を有する固体電解質を得ることができる。

【0088】焼成による方法においては、多孔体前駆体を300～1000°C、好ましくは200～500°Cで加熱する。加熱時間は30分程度でもよいが、完全に界面活性剤成分を除去するには1時間以上加熱することが好ましい。焼成は空気中で行うことが可能であるが、多量の燃焼ガスが発生するため、窒素等の不活性ガスを導入して行つてもよい。

【0089】溶媒を用いて多孔体前駆体から界面活性剤を除去する場合は、例えば、界面活性剤の溶解性の高い溶媒中に多孔質材料前駆体を分散させ、攪拌後固形分を回収する。溶媒としては、水、エタノール、メタノール、アセトン等を使用することができる。

【0090】陽イオン性の界面活性剤を用いた場合は、少量の塩酸を添加したエタノールあるいは水中に多孔体前駆体を分散させ、50～70°Cで加熱しながら攪拌を行う。これにより、陽イオン界面活性剤がプロトンによりイオン交換され抽出される。陰イオン性の界面活性剤を用いた場合は、陰イオンを添加した溶媒中で界面活性剤を抽出することができる。また、非イオン性の界面活性剤を用いた場合は、溶媒のみで抽出することが可能である。なお、抽出時に超音波をかけることが好ましい。また、攪拌と静置とを組み合わせ、あるいは繰り返すことが好ましい。

【0091】なお、本発明にかかる固体電解質の形状は合成条件により制御することができる。なお、固体電解質の形状は粒子の細孔の配列構造を反映しており、また、結晶構造が決まるこことにより形状も決まる。例えば、球状の粒子の結晶構造は三次元ヘキサゴナルであり、六角柱状の粒子の結晶構造は二次元ヘキサゴナルである。また、十八面体状の粒子の結晶構造はキュービックである。

【0092】固体電解質の形状(結晶構造)に影響する合成条件としては、反応温度と界面活性剤の長さ(炭素数)が挙げられる。例えば、界面活性剤としてアルキルトリメチルアンモニウムを用いる場合は、そのアルキル基の炭素数と反応温度が有機無機複合材料の形状に影響

を与える。例えば、反応温度が95°Cでアルキル基の炭素数が18である場合は、六角柱状の粒子が生成しやすく、反応温度が95°Cでアルキル基の炭素数が16である場合は、十八面体状の粒子が生成しやすい。また、反応温度が25°Cの場合は、アルキル基の炭素数が18と16のいずれの場合も球状粒子が生成しやすい。一方、反応温度が2°Cでアルキル基の炭素数が18の時は、層状構造となり、反応温度が2°Cでアルキル基の炭素数が16の時は、球状粒子が生成しやすい。

【0093】次に、(b) 表面修飾型有機無機複合骨格を有する固体電解質について説明する。

【0094】(b) 表面修飾型有機無機複合骨格は、金属原子と酸素原子とで構成される無機酸化物の高分子主鎖を有するものである。ここで、主鎖を構成する金属原子としては、上記有機無機ハイブリッド系骨格を有する固体電解質の説明において例示された金属原子が挙げられるが、中でも、有機基及び酸素との結合性が良好なことから、ケイ素、アルミニウム及びチタンが好ましい。なお、表面修飾型有機無機複合骨格において、金属原子は酸素原子と結合して酸化物を形成するが、この酸化物は2種以上の金属原子を含有する複合酸化物であってもよい。また、無機系骨格の主鎖は、直鎖状、分岐状、梯子状、網目状のいずれであってもよい。

【0095】表面修飾型有機無機複合骨格における有機基としては、具体的には、メチル基、エチル基等の炭素数1~6のアルキル基；フェニル基等の炭素数6~12のアリール基等が挙げられる。これらの有機基の結合位置は、無機系骨格を構成する金属原子、酸素原子のいずれであってもよい。

【0096】次に、表面修飾型有機無機複合骨格を有する固体電解質の製造方法について説明する。

【0097】表面修飾型有機無機複合骨格を有する固体電解質の製造方法は特に制限されないが、例えばシリケート骨格「-Si-O-」を形成する場合には、下記式(7)で表されるオルガノシラン、並びに必要に応じて用いられるテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のアルコキシシラン、をテンプレートとしての界面活性剤を用いて縮重合し、その後、界面活性剤を除去することによって得ることができる。

【化7】



【0098】ここで、式(7)中、Rは炭素数1~6のアルキル基又は炭素数6~12のアリール基を表し、R'はメチル基又はエチル基を表す。

【0099】また、上記のアルコキシシランや、ケイ酸ソーダ、カネマイド(kaemite, NaHSi₂O₅·3H₂O)等の無機骨格成分を界面活性剤を用いて縮重合し、界面活性剤を除去して無機多孔体とした後、無機系骨格の表面に存在するシラノール基(Si-O-

H)に上記のオルガノシランやトリメトキシクロロシラン[Si-C(OCH₃)₃]等のハロゲン化オルガノシランを反応させることによって、無機系骨格の表面に有機基を導入することもできる。

【0100】また、擬ペーマライト、アルミン酸ソーダ、硫酸アルミニウム、ジアルコキシアルミニトリアルコキシシラン等を用いることによって、アルミニウムを含有する無機系骨格を形成することができる。さらに、上記シリケート骨格の形成において例示された無機骨格成分のSiをTi、Zr、Ta、Nb、Sn、Hf等の金属に置き換えた酸化物を用いることによって、種々の金属(Mⁿ⁺; MはTi、Zr、Ta、Nb、Sn、Hf等の金属を表し、nは金属の電荷を表す)をシリケート骨格内に含むメタロシリケート系骨格(SiO₂-MO_{n/2})を得ることができる。

【0101】具体的には、Ti(OEt₂)₄等のチタネート化合物、硫酸バナジル(VOSO₄)、ホウ酸(H₃BO₃)又は塩化マンガン(MnCl₂)をアルコキシシランに加えて共重合反応を行うことによって、それぞれTi、V、B又はMnが導入されたメタロシリケート系多孔体を得ることができる。

【0102】なお、表面修飾型有機無機複合骨格の形成においては、テンプレートとして有機無機ハイブリッド系骨格の説明において例示された界面活性剤を用いることができ、また、有機無機ハイブリッド系骨格の形成と同様にして縮重合及び界面活性剤の除去を行うことができる。

【0103】本発明の固体電解質は、上述した構成を有する有機無機複合材料の細孔内において、イオン交換能を有する官能基が有機基と結合した構成を有するものであり、水蒸気の相対圧力p/p₀が1.0未満であっても、安定化ジルコニア等の従来の固体電解質よりも低温で十分に高いイオン伝導性を示すものである。

【0104】ここで、イオン交換能を有する官能基は、本発明にかかる固体電解質にイオン伝導性を付与する機能に加えて、細孔内が水等の電解質液で満たされる現象を起こりやすくする機能を有している。すなわち、本発明にかかる固体電解質の細孔内にイオン交換能を有する官能基が配置されていない場合であっても毛管凝縮現象が発現するが、本発明にかかる固体電解質においては、その細孔内にイオン交換能を有する官能基を配置することによって、水蒸気の相対圧力p/p₀がより低い条件下で細孔内を水で十分に満たすことができる。

【0105】イオン交換能を有する官能基としては、具体的には、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、スルホンイミド基等が挙げられるが、当該官能基がスルホン酸基(-SO₃H)、リン酸基(-PO₄H₂又は>PO₄H)及びカルボン酸基(-COOH)からなる群より選択される少なくとも1種であると、水蒸気の相対圧力p/p₀がより低い条件下で細孔内を水で十分に満た

すことができるとともに、より高いイオン伝導性を得ることができるので好ましい。

【0106】また、イオン交換能を有する官能基を有機基と結合させる方法は特に制限されないが、例えば、以下の3つの方法が挙げられる。

【0107】すなわち、イオン交換能を有する官能基がスルホン酸基である場合には、発煙硫酸、無水硫酸（酸化硫黄、 SO_3 ）、クロロスルホン酸（クロロ硫酸、 ClSO_3H ）等のスルホン酸化剤を用いる方法が挙げられる。また、イオン交換能を有する官能基がリン酸基である場合には、オキシ塩化リン（ POCl_3 ）等のリン酸化剤を用いる方法や、クロロメチル化後に亜リン酸トリエチルを反応させた後で加水分解する方法が挙げられる。更に、イオン交換能を有する官能基がカルボン酸基である場合には、有機基として側鎖基又は末端基がメチル基である基を導入し、そのメチル基を酸化する方法が挙げられる。

【0108】このようにして得られる本発明にかかる固体電解質の形状は特に制限されず、先に述べたように粒子状にして電解質膜に含有させてよく、薄膜状として固体電解質からなる固体電解質膜を形成してもよい。

【0109】固体電解質からなる固体電解質膜を形成する方法は、例えば、上述した固体電解質の製造工程において、多孔体前駆体を含むソル溶液をガラス基板等に塗布し、乾燥した後、焼成して界面活性剤を除去することにより、中心細孔直径が先に述べた範囲内にある細孔を有する有機材料の構造と無機材料の構造を併有する有機無機複合材料からなる薄膜を形成し、更に、上述した方法によりその複合材料の骨格を構成する有機基にイオン交換能を有する官能基を結合させることによって好適に得ることができる。また、多孔質粒子の生成を経ないで、有機基を含む原料から直接膜を形成する方法もある。有機シラン原料、界面活性剤、溶媒（水、アルコール等）、塩酸を適当な比で混合することにより、均一な溶液が調製できる。この溶液を所定の基板上に塗布して、必要であれば、加熱・乾燥することにより、均一な透明の膜ができる。溶液を基板に塗布する方法は特に限定されないが、ディップコート法、スピンドル法、スプレー法等が挙げられる。この均一な透明膜から界面活性剤を除去する方法としては、焼成法と溶媒抽出法がある。焼成法では、基板にコートした膜を200～600°Cで焼成する。溶媒抽出法では、基板にコートした膜をエタノール等の溶媒に塩酸を加えた溶液に浸漬することにより行われる。

【0110】また、本発明にかかる固体電解質を粒子状として、該固体電解質粒子と異なる他の電解質中に分散させて電解質膜を形成する場合、固体電解質粒子と異なる他の電解質としては、プロトン伝導性を有する高分子電解質が好ましい。このような高分子電解質としては、パーフルオロスルホン酸、パーフルオロホスホン酸、ポ

リスチレンスルホン酸、ポリビニルベンジルホスホン酸、ポリリトリフルオロスチレンスルホン酸等の単独重合体や共重合体；エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体等のフッ素樹脂にスチレンやトリフルオロエチレンをグラフト重合してスルホン化又はメチルホスホン化したグラフト重合体；ポリスルホンスルホン酸膜、ポリエーテルエーテルケトンスルホン酸膜、ポリパラフェニレン誘導体スルホン酸膜等の炭化水素系高分子、等が挙げられる。

【0111】これらの高分子電解質は、従来より公知の技術により合成したもの用いてもよく、市販品を用いてもよい。例えば、パーフルオロスルホン酸の場合、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルスルホン酸ビニルエーテルとを所定の条件下で共重合させたものを用いてもよく、Aciplex、Nafion、Flemion等の市販品を用いてもよい。

【0112】ここで、本発明にかかる固体電解質を粒子状として、該固体電解質粒子と異なる他の電解質中に分散させて電解質膜を形成する場合、固体電解質の粒子の含有量は、その優れたイオン伝導性を損なわない限りにおいて特に制限されないが、乾燥状態の電解質膜の総質量を基準として40～80質量%であることが好ましい。この場合の電解質膜の固体電解質の含有量が前記下限値未満であると、水蒸気の相対圧力 p/p_0 が1.0未満である場合に十分に高いイオン伝導性が得られない傾向にあり、他方、前記上限値を超えると、膜状に成型しにくかったり、膜強度が低下する傾向にある。

【0113】また、本発明にかかる電解質膜は、充分なイオン伝導性を確保する観点から、固体電解質のみから形成される場合であっても、固体電解質を他の電解質材料中に分散させて薄膜とする場合であっても、電解質膜のアノードに接触する面に平行な任意の面における細孔の数密度が、 1×10^{11} 個/cm²以上であることが好ましい。この細孔の数密度が 1×10^{11} 個/cm²未満であると、水蒸気の相対圧力 p/p_0 が1.0未満である場合に十分に高いイオン伝導性が得られない傾向にある。

【0114】更に、本発明にかかる電解質膜は、充分なイオン伝導性を確保する観点から、固体電解質のみから形成される場合であっても、固体電解質を他の電解質材料中に分散させて薄膜とする場合であっても、水蒸気の相対圧力 p/p_0 が0.6以下の環境における含水量が、乾燥状態の電解質膜の総質量を基準として10～100質量%であることが好ましい。この含水量が前記下限値未満であると、水蒸気の相対圧力 p/p_0 が0.6以下である場合に十分に高いイオン伝導性が得られない

傾向にあり、他方、前記上限値を超えると、膜状に成型しにくかったり、膜強度が低下する傾向にある。

【0115】次に、アノード10及びカソード20について説明する。ガス拡散電極であるアノード10は、ガス拡散層12とガス拡散層12上に形成された触媒層11とからなる。また、ガス拡散電極であるカソード20もガス拡散層22とガス拡散層22上に形成された触媒層21とからなる。

【0116】ガス拡散層12及びガス拡散層22は、膜電極接合体1に供給されたアノード反応ガス又はカソード反応ガスを触媒層側に円滑かつ均一に供給すると共に、触媒層11及び21における電極反応によって生じる電子を膜電極接合体1の外部回路(図示せず)に放出させる役割や未反応ガスや電解質膜30の加湿に過剰な反応生成水等を外部に放出する役割を担うものである。ガス拡散層12及び22の構成材料としては、例えば、電子伝導性を有する多孔質体(例えば、撥水化剤とカーボン粉末とからなる層が表面に形成されたカーボンクロスやカーボンペーパー)が使用される。

【0117】アノード10の触媒層11は、上記(I)式に示す電極反応が進行する反応場となる。一方、燃料電池2のカソードの触媒層21は、上記(II)式に示す電極反応が進行する反応場となる。これらのアノード10の触媒層11及びカソードの触媒層21の構成は、それぞれの電極反応を促進する触媒を含んでおり、ガス拡散性及び電気伝導性を有していれば特に限定されるものではない。例えば、触媒粒子(Pt粒子、Pt合金粒子等)が担持された表面積の大きな多孔質担体(カーボンブラック微粒子)と、これを被覆するイオン交換樹脂(パーフルオロカーボンスルホン酸系重合体等)等の高分子電解質とを主体として構成してもよい。これらの触媒、担体及び高分子電解質の材質は、特に限定されるものではなく、用途に応じて種々の材質を用いることができる。

【0118】なお、先に述べたように、アノード10の触媒層11及び/又はカソードの触媒層21は、イオン交換樹脂を含有させない構成としてもよい。また、触媒層11及び触媒層21には、必要に応じて撥水化剤(フッ素系樹脂等)を含有させてもよい。

【0119】セパレータ40及びセパレータ50は、図1に示すように、1つの膜電極接合体1に対して、アノード10側とカソード20側とにそれぞれ1体ずつ装着される。セパレータ40及びセパレータ50は、例えば、カーボンを圧縮してガス不透過とした緻密質カーボンといったようなガス不透過の電子伝導性部材により形成され、図1に示すように、矩形薄板状を呈する。

【0120】更に、また、セパレータ40のアノード10との接触面に形成された各溝10は、膜電極接合体1のアノード10の表面とにより、アノード反応ガス流路41を画成する。セパレータ50のカソード接触面に形

成された各溝50は、膜電極接合体1のカソード20の表面とにより、カソード反応ガス流路51を画成する(図2参照)。

【0121】次に膜電極接合体1の製造方法について説明する。膜電極接合体1の製造方法は特に限定されるものではなく、公知の技術により形成することができる。例えば、触媒層11及び触媒層12に高分子電解質を含有させる場合には、以下のような形成方法に従って製造される。

【0122】触媒層11及び触媒層12を形成する第1の方法としては、先ず、触媒層11及び触媒層12の構成材料を含むペースト(又はインク)をそれぞれ調製し、次に、各ペースト(又はインク)を先に述べた方法により作製した電解質膜30両側の表面にそれぞれ噴霧、塗布、濾過転写するなどして厚さが均一になるように形成する方法がある。ここで、予め用意したPTFEやポリエチレンテレフタレートなどの基材平板上に触媒層11及び触媒層12を塗布等により形成した後、これを電解質膜30にホットプレス等により転写する、いわゆる転写法を用いてもよい。そして、触媒層11及び触媒層12をそれぞれ形成した電解質膜30と、撥水化処理したカーボンクロス等のガス拡散層12と、ガス拡散層22との接合を行う。なお、ガス拡散層12と触媒層11及びガス拡散層22と触媒層21とをそれぞれ接合させず接觸させた状態としてもよい。

【0123】触媒層11及び触媒層12を形成する第2の方法としては、各ペースト(又はインク)を撥水化処理したカーボンクロス等のガス拡散層12又はガス拡散層22の表面に、噴霧、塗布、濾過転写するなどして厚さが均一になるように形成する方法がある。ここで、予め用意したPTFEやポリエチレンテレフタレートなどの基材平板上に触媒層11及び触媒層12を塗布等により形成した後、これをガス拡散層12又はガス拡散層22にホットプレス等により転写する転写法を用いてもよい。そして、先に述べた方法により作製した電解質膜30と、触媒層11を形成したガス拡散層12と、触媒層12を形成したガス拡散層22との接合を行う。なお、電解質膜30と触媒層11及び触媒層21とをそれぞれ接合させず接觸させた状態としてもよい。

【0124】また、上記の2つの方法における接合は特に限定されず、例えば、ホットプレスやロールプレスにより行ってもよい。更に、接着剤を用いて非加熱により両者を接合させてもよい。

【0125】更に、触媒層11及び触媒層12を、高分子電解質を含有させない構成とする場合には、先に述べた方法により作製した電解質膜30の表面に、例えば、スパッタ法などにより触媒粒子と導電性多孔体粒子とを同時に蒸着させることにより形成することができる。

【0126】上記の方法等により、膜電極接合体1が完成する。そして、セパレータ40とセパレータ50との

間に図2に示す状態で膜電極接合体1を配置することにより燃料電池2が完成する。

【0127】【第二実施形態】次に、本発明の膜電極接合体の第二実施形態について説明する。図4は、本発明の膜電極接合体の第二実施形態にかかる電解質膜の構成を示す分解斜視図である。この膜電極接合体(図示せず)は、図4に示す電解質膜30Aを備えていること以外は図1に示した膜電極接合体1と同様の構成を有する。

【0128】電解質膜30Aは、板状の形状を有しておるアノード10(図示せず)に接触する面からカソード20(図示せず)に接触する面にかけて貫通する少なくとも1つの連通孔h31を有する支持体部31と、連通孔h31ごとに充填された電解質材料からなるイオン伝導部32とから構成されている。そして、イオン伝導部32には、本発明にかかる固体電解質が含有されている。

【0129】この場合にもイオン伝導部32は、本発明にかかる固体電解質のみから構成されていてもよく、固体電解質と該固体電解質と異なる他の電解質とから構成されていてもよい。他の電解質としては先に例示したイオン電導性を有する高分子電解質が好ましい。

【0130】支持体部31における連通孔h31の断面積は、0.2~30000nm²であることが好ましい。連通孔h31の断面積が0.2nm²未満になると、イオン伝導が妨げられる傾向が大きくなるので好ましくない。また、連通孔h31の断面積が30000nm²を超えると、電解質膜30A全体のイオン伝導率が低下することと細孔における毛管凝縮現象が発生しにくくなるので好ましくない。連通孔h31の断面積は、より好ましくは0.2~100nm²である。

【0131】また、支持体部31の機械的強度を維持しつつ電解質膜30Aに高いイオン伝導率を付与する観点から、電解質膜30Aのアノード10に接触する面に平行な任意の面における連通孔h31の数密度は、1×10⁹個/cm²以上であることが好ましく、3×10¹⁰個/cm²以上であることがより好ましい。

【0132】ここで、本発明にかかる固体電解質を粒子状として、該固体電解質粒子と異なる他の電解質中に分散させてイオン伝導部32を形成する場合、固体電解質の粒子の含有量は、その優れたイオン伝導性を損なわない限りにおいて特に制限されないが、乾燥状態のイオン伝導部32の総質量を基準として40~80質量%であることが好ましい。この場合のイオン伝導部32の固体電解質の含有量が前記下限値未満であると、水蒸気の相対圧力p/p₀が1.0未満である場合に十分に高いイオン伝導性が得られない傾向にあり、他方、前記上限値を超えると、イオン伝導部32を成型しにくかったり、イオン伝導部32の機械的強度が低下する傾向にある。

【0133】また、イオン伝導部32は、充分なイオン

伝導性を確保する観点から、固体電解質のみから形成される場合であっても、固体電解質を他の電解質材料中に分散させる場合であっても、イオン伝導部32のアノードに接触する面に平行な任意の面における細孔の数密度が、1×10¹¹個/cm²以上であることが好ましい。この細孔の数密度が1×10¹¹個/cm²未満であると、水蒸気の相対圧力p/p₀が1.0未満である場合に十分に高いイオン伝導性が得られない傾向にある。

【0134】更に、イオン伝導部32は、充分なイオン伝導性を確保する観点から、固体電解質のみから形成される場合であっても、固体電解質を他の電解質材料中に分散させる場合であっても、水蒸気の相対圧力p/p₀が0.6以下の環境における含水量が、乾燥状態の電解質膜の総質量を基準として10~100質量%であることが好ましい。この含水量が前記下限値未満であると、水蒸気の相対圧力p/p₀が0.6以下である場合に十分に高いイオン伝導性が得られない傾向にあり、他方、前記上限値を超えると、イオン伝導部32を成型しにくかったり、イオン伝導部32の機械的強度が低下する傾向にある。

【0135】また、連通孔h31の断面形状は特に限定されるものではない。例えば、円形、橢円形、多角形、ひょうたん形又は星形であってもよい。更に、連通孔は、アノード10に接触する面からカソード20に接触する面にかけて貫通するように形成されればよく、例えば、電解質膜30Aのアノード10に接触する面の法線方向に略平行な方向に貫通していてもよく、法線方向に対して所定の傾斜を有するようにして形成されてもよい。例えば、連通孔h31は、直線状であっても良く、あるいは、ジグザグ状であっても良い。ただし、製造状の容易性の観点から、連通孔h31は、電解質膜30Aのアノード10に接触する面の法線方向に略平行な方向に貫通していることが好ましい。

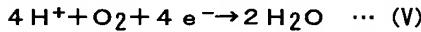
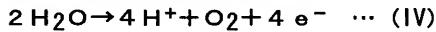
【0136】支持体部31の構成材料は、上述のような連通孔h31を形成することができるものであれば特に限定されるものではない。例えば、高分子材料であってもよく、無機材料であってもよく、両者の複合体であってもよい。支持体部31としては、具体的には、連通孔h31が形成されたアルミナ膜、電子線照射及び溶剤によって連通孔h31が形成されたポリカーボネート膜等が好適な一例として挙げられる。

【0137】次に、図1に示した膜電極接合体を備える電気分解セルの好適な一実施形態について説明する。図4は、図1に示した膜電極接合体を備える電気分解セルの好適な一実施形態を示す模式断面図である。図4に示すように、電気分解セル3は、図1に示した膜電極接合体1と、膜電極接合体1のアノード10とカソード20との間に所定の電圧を印加する電圧印加部60とを有している。

【0138】電圧印加部60には、電源(図示せず)

と、電源からアノード10とカソード20との間に供給される印加電圧を制御する電圧制御回路（図示せず）が備えられている。

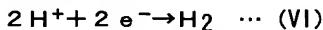
【0139】この電気分解セル3を大気中に設置した場合、電圧印加部60からアノード10とカソード20との間に印加される印加電圧を調節することにより、アノードにおいて下記式(IV)に示す水の酸化反応を進行させ、カソードにおいて下記式(V)に示す水素イオンと酸素との還元反応を進行させることができる。



【0140】従って、この電気分解セル3は、アノード10の側の空間を除湿することができ、カソード側の空間を加湿することができため、アノード10の電解質膜30に接していない側の面とカソード20の電解質膜30に接していない側の面との配置条件により、除湿装置或いは加湿装置として使用することができる。

【0141】ここで、膜電極接合体1は先に述べた毛管凝縮現象により大気中の水蒸気を電解質膜内に構築された細孔内に容易に取り込んで保持することができ、十分なイオン伝導率を確保することができるので、電解効率が高く、高分子電解質膜を搭載した従来の膜電極接合体を上記用途に使用した場合に比較して、小さな印加電圧により作動させることができる。また、先に述べた燃料電池と同様にこの膜電極接合体1を使用することにより電解システム全体のコンパクト化を図ることも容易である。

【0142】なお、用途に応じて印加電圧を調節することにより、カソードにおいて下記式(VI)に示す水素イオンの還元反応を進行させてもよい。消費電力のより少ない条件で電気分解セル3を作動させる観点からは、カソードにおいては式(V)に示す反応を進行させることが好ましい。



【0143】上述の式(IV)及び式(V)で表される電極反応を進行させるために電圧印加部60により印加する印加電圧の大きさは、例えば、アノード10とカソード20との電極反応の酸化還元電位等の熱力学的データにそれぞれの電極反応の過電圧等のほかに、アノード10とカソード20の構成材料、電解質膜30の構成材料とその含水率、使用環境の温度や湿度などを考慮し、理論的或いは実験的により適宜決定される。

【0144】以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【0145】例えば、上記の実施形態においては、ガス拡散層を有する膜電極接合体について説明したが、本発明の膜電極接合体はこれに限定されるものではなく、例えば、図5に示す膜電極接合体1Aのように、電解質膜30と触媒層11及び触媒層12からなる構成を有する

ものであってもよい。

【0146】また、上記の実施形態においては、1つのセルのみの構成を有する燃料電池について説明したが、本発明の膜電極接合体はこれに限定されるものではなく、セルを複数積層したいわゆるスタック構造を有するものであってもよい。

【0147】更に、本発明の膜電極接合体の用途は上記実施形態に限定されるものではなく、例えば、ハロゲン化水素酸電解装置、食塩電解装置、水素濃縮器、湿度センサー、ガスセンサー等に使用することができる。

【0148】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0149】先ず、以下に示す手順により本発明にかかる固体電解質（合成例1～合成例4）、従来の高分子電解質（比較合成例1）、本発明にかかる固体電解質の原料となるスルホン酸基が細孔内に導入されていない多孔質粒子（有機無機複合材料、比較合成例2）を作製した。

【0150】【合成例1】

＜多孔質粒子の作製＞オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド（C₁₈H₃₇N（CH₃）₃Cl、以下、「C₁₈TMA」という）16.665 g（47.88 mmol）、イオン交換水500 g及び6N NaOH水溶液40 g（NaOH含有量：200 mmol）を1000 mlナス型フラスコに入れ、50～60℃で攪拌して透明な溶液を得た。この溶液を室温まで冷却した後、激しく攪拌しながら1,4-ビス（トリエトキシシリル）ベンゼン（以下、「BTEB」という）20 g（49.67 mmol）を加え、さらにフラスコを手で揺らしながら20分間の超音波処理を行って溶液中にBTEBを分散させた。得られた反応混合物を95～98℃で20時間静置したところ、白色沈殿が生成した。反応混合物を冷却せずに濾過して沈殿を回収し、界面活性剤を含有する多孔質粒子前駆体8.22 gを得た。

【0151】次に、得られた多孔質粒子前駆体1 gを、3.6重量%の塩酸を含有する塩酸-エタノール混合溶液250 mlに分散し、70℃で8時間攪拌した。その後、濾過により沈殿を回収し、無水エタノール250 mlを用いた洗浄、風乾、並びに室温、10⁻²～10⁻³ Torrでの真空乾燥を順次行い、目的の多孔質粒子を得た。

【0152】得られた多孔質粒子について、¹³C-NMR及び²⁹Si-NMRの測定、X線回折の測定、窒素吸着等温線の測定、並びに電子顕微鏡観察を行った。得られたX線回折パターンを図6及び図7に、窒素吸着等温線を図8に、細孔径分布曲線を図9にそれぞれ示す。なお、図7に示すX線回折パターンは図6に示すX線パターンの2θ=1～10の領域の縮尺を変えたものである。

る。

【0153】上記測定の結果から、得られた多孔質粒子が2次元ヘキサゴナルのメソ孔を有すること、その骨格の組成が—C₆H₄—S i 2O₃—であること、並びに界面活性剤が完全に除去されていることが確認された。また、多孔質粒子が有する細孔の中心細孔直径は2.8 nmであり、BET比表面積は850 m²/gであり、細孔容積は0.63 cm³であり、細孔壁の厚さは2.5 nmであることがわかった。

【0154】<固体電解質の作製(スルホン酸化)>上記の多孔質粒子0.5 gに50質量%発煙硫酸23 gを加えて95~105°Cで5時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却した後、エタノールを加えて過剰の発煙硫酸を分解させた。反応混合物中の沈殿を濾過により回収し、水で洗浄した後、イオン交換水に加えて1時間煮沸した。さらに、6N塩酸中で1晩攪拌し、濾過により得られた沈殿を室温、10⁻²~10⁻³ Torrで真空乾燥して目的の固体電解質を得た。

【0155】得られた固体電解質について、以下の手順で水酸化ナトリウム滴定を行った。すなわち、固体電解質50 mgを70°C、10⁻²~10⁻³ Torrで十分に真空乾燥した後、10重量%塩化ナトリウム水溶液に1晩浸漬した。その後0.05 N水酸化ナトリウム水溶液を用いて滴定し、水素イオン(H⁺)の当量を測定した。得られた滴定曲線を図10に示す。なお、図10中、曲線aは0.05 N水酸化ナトリウム水溶液の滴下量とpHとの相関を表し、曲線bは0.05 N水酸化ナトリウム水溶液の滴下量とd(pH)/dV(滴下量VにおけるpHをVで微分した値)との相関を表す。図10に示すように、得られた固体電解質中には5.5×10⁻⁴ eq/gの水素イオンが存在することが確認された。この結果は、多孔体の骨格(—C₆H₄—S i 2O₃—)のフェニレン基のうちの14.3%がスルホン酸化されて—O1.5S i —C₆H₃(SO₃H)—S i O1.5—で表される骨格が形成されたことを示唆するものである。

【0156】また、上記の固体電解質について、X線回折パターン及び窒素吸着等温線の測定を行った。得られたX線回折パターンを図6及び図7に、窒素吸着等温線を図8に、細孔径分布曲線を図9にそれぞれ示す。これらの結果から、固体電解質が有する細孔の中心細孔直径は2.8 nmであり、BET比表面積は760 m²/gであり、細孔容積は0.50 cm³であり、細孔壁の厚さは2.5 nmであり、細孔内へのスルホン酸基の導入後も均一なメソ多孔構造が保持されていることが確認された。なお、図6に示す多孔質粒子及び固体電解質のX線回折パターンにおいて、2θ = 11.6、23.5、35.5に3つのピークが認められたが、この結果は、固体電解質(又は多孔質粒子)の骨格を構成するベンゼン環が細孔壁中に含まれており、細孔壁内に規則的な構

造が存在することを示唆するものである。

【0157】【合成例2】合成例1における50質量%発煙硫酸23 gの代わりに60質量%発煙硫酸30 gを用い、75~85°Cで5.5時間反応させたこと以外は合成例1と同様にして固体電解質を作製し、水酸化ナトリウム滴定を行った。その結果、得られた固体電解質中には3.2×10⁻⁴ eq/gの水素イオンが存在することが確認された。この結果は、多孔体の骨格(—C₆H₄—S i 2O₃—)のフェニレン基のうちの8.3%がスルホン酸化されて—O1.5S i —C₆H₃(SO₃H)—S i O1.5—で表される骨格が形成されたことを示唆するものである。

【0158】【合成例3】合成例1における50質量%発煙硫酸23 gの代わりに無水硫酸(SO₃)30 gを用い、40°Cで5.2時間反応させたこと以外は合成例1と同様にして固体電解質を作製し、水酸化ナトリウム滴定を行った。その結果、得られた固体電解質中には1.1×10⁻⁴ eq/gの水素イオンが存在することが確認された。この結果は、多孔体の骨格(—C₆H₄—S i 2O₃—)のフェニレン基のうちの2.9%がスルホン酸化されて—O1.5S i —C₆H₃(SO₃H)—S i O1.5—で表される骨格が形成されたことを示唆するものである。

【0159】【合成例4】合成例1における50質量%発煙硫酸23 gの代わりに50質量%無水硫酸(SO₃)ノテトラクロロエチレン(CHCl₂CHCl₂)混合溶液30 gを用い、50~60°Cで5.5時間反応させたこと以外は合成例1と同様にして固体電解質を作製し、水酸化ナトリウム滴定を行った。その結果、得られた固体電解質中には1.2×10⁻⁴ eq/gの水素イオンが存在することが確認された。この結果は、多孔体の骨格(—C₆H₄—S i 2O₃—)のフェニレン基のうちの3.1%がスルホン酸化されて—O1.5S i —C₆H₃(SO₃H)—S i O1.5—で表される骨格が形成されたことを示唆するものである。

【0160】【比較合成例1】比較合成例1として、パフルオロスルホン酸からなる高分子電解質膜(商品名:Nafion 112、デュポン製)を後述する水蒸気吸着特性評価試験に用いた。

【0161】【比較合成例2】比較合成例2として、合成例1で得られた、細孔内にスルホン酸基が導入されていない多孔質粒子を後述する水蒸気吸着特性評価試験に用いた。

【0162】【水蒸気吸着特性評価試験】合成例1及び比較合成例1の固体電解質、並びに比較合成例2の多孔質粒子の各々について、水蒸気の相対圧力が所定の値に制御された水蒸気を25°Cで飽和するまで接触させたときの水蒸気の吸着量を測定した。この測定により得られた水蒸気吸着等温線を図11に示す。

【0163】図11に示すように、合成例1の固体電解

質の場合は、水蒸気の相対圧力が0.45を超えると水蒸気吸着量が顕著に増加し、水蒸気の相対圧力0.6のときに細孔容積の90%に相当する0.45gの水蒸気吸着量を示し、水蒸気の相対圧力が1.0未満であっても細孔内が水で十分に満たされることが確認された。なお、比較合成例2の多孔質粒子の場合にも水蒸気の相対圧力の増加に伴う水蒸気吸着量の顕著な増加が認められたが、そのような現象が認められたのは水蒸気の相対圧力が0.6を超えてからであった。これらの結果は、細孔内へのスルホン酸基の導入による水蒸気吸着特性の向上効果を示唆するものである。

【0164】これに対して、比較合成例1の固体電解質の場合は、水蒸気の相対圧力が0.9を超えても水蒸気の十分な吸着は認められず、水蒸気の相対圧力が1.0未満である場合には十分なイオン伝導性が得られないことが確認された。

【0165】【耐熱性評価試験】合成例1の固体電解質の原料であるスルホン化する前の多孔質粒子と、合成例1の固体電解質とについて、空気気流中及び窒素気流中で熱重量分析をおこない耐熱性の評価を得た。図12に空気気流中において熱重量分析を行った場合における合成例1の固体電解質の原料となる多孔質粒子の重量変化のプロフィールを示す。また、図13に窒素気流中において熱重量分析を行った場合における合成例1の固体電解質の原料となる多孔質粒子のプロフィールを示す。

【0166】図12及び図13に示した結果から明らかなように、空気気流中及び窒素気流中の何れの場合も、約500°C以上の温度において、細孔内の有機物の分解或いは燃焼に伴う多孔質粒子の大きな重量減少が観測された。これにより、約500°C以下の温度領域においては、多孔質粒子の細孔内においてベンゼン環が安定に保持されており、該多孔質粒子が高い耐熱性を示すことが確認された。

【0167】また、この多孔質粒子について、先に述べたのX線回折パターンで観測された、低角度域($2\theta < 10$)の3本のピーク、及び、広角域($10 < 2\theta < 70$)の4本のピークはそれぞれ500°C以下の温度領域において観測されることが確認された。これにより、500°C以下の温度領域において、多孔質粒子のメソ細孔が規則的に配列した構造と、細孔壁内の原子スケールの規則的な構造の両方が保持されていることが確認された。更に、低角度域($2\theta < 10$)の3本のピークは、空気気流中及び窒素気流中の何れの場合にも500~900°Cの温度領域で焼成した後においても観測されており、細孔内の有機物が分解した後においてもメソ細孔が規則的に配列した構造保持されていることが確認された。

【0168】また、合成例1の固体電解質の原料であるスルホン化する前の多孔質粒子を沸騰水中で8時間加熱したところ、加熱後においても細孔を有する骨格構造と

細孔内の有機基の状態に何ら変化が起こらないことが確認された。これにより、この多孔質粒子は高い耐水熱安定性を有することが確認された。更に、この結果から、合成例1の固体電解質も高い耐水熱安定性を有していると考えられる。

【0169】また、合成例1の固体電解質の熱重量分析についても、空気気流中及び窒素気流中の何れの場合も、上記の多孔質粒子と同様の傾向を有する重量変化のプロフィールの結果が得られ、約500°C以上の温度において、固体電解質の細孔内においてベンゼン環とスルホン酸基(-SO₃H)が安定に保持されており、該固体電解質が高い耐熱性を示すことが確認された。更に、X線回折パターンの解析結果から、空気気流中及び窒素気流中の何れの場合にも500°C以下の温度領域において、合成例1の固体電解質のメソ細孔が規則的に配列した構造と、細孔壁内の原子スケールの規則的な構造の両方が保持されていることが確認された。また、合成例1の固体電解質について熱重量分析中の脱離ガスの質量分析を行ったところ、固体電解質の細孔内に導入されたスルホン酸基(-SO₃H)は空気気流中及び窒素気流中の何れの場合にも500°C以下の温度領域において安定に保持されていることが確認された。

【0170】【構造解析】合成例1の固体電解質の原料であるスルホン化する前の多孔質粒子について透過型電子顕微鏡(TEM)による写真撮影と電子線回折パターンの測定を行い、得られた結果から多孔質粒子の構造解析を行うと共に合成例1の固体電解質の構造を推察した。

【0171】図14及び図15は、合成例1の固体電解質の原料となる多孔質粒子のTEM写真である。図14は、多孔質粒子のヘキサゴナルに配列したメソ細孔の断面を観察した場合のTEM写真を示す。また、図15は、多孔質粒子のメソ細孔を横方向(図14に示すメソ細孔の断面の法線方向に垂直な方向)から観察した場合のTEM写真を示す。

【0172】図14及び図15のTEM写真から、多孔質粒子はトンネル状のメソ細孔がヘキサゴナルに配列した多孔構造を有することが確認された。また、図15のTEM写真から、層間距離が7.6オングストロームである層状構造(後述の図16参照)が細孔壁全体に渡って存在することがわかった。

【0173】また、図14及び図15のTEM写真から確認された上記の多孔質粒子の内部構造は、電子線回折パターンの測定結果から推定される多孔質粒子の内部構造と一致した。また、これらの結果から、この多孔質粒子は、疎水性のベンゼン環の層と親水性のシリケートの層とが交互に配列した表面構造を有することが確認された。更に、これらの結果から、多孔質粒子は図16に模式的に示す内部構造を有していると考えられる。

【0174】更に、上記の情報に基づいて、多孔質粒子

の細孔壁内でのベンゼン環及びシリケートの配列構造を決定した。その結果を図17～図21に示す。なお、以下の図17～図21に示す構造モデルは、XRD、TEM、²⁹Si-NMR、¹³C-NMRから得られた解析データと、1,4-ビス(トリヒドロキシシリル)ベンゼン分子の単結晶構造解析に関する論文(G. Cerrean et al., Angew. Chem. Int. Edu. Engl. 39巻, pp. 1376-1398, 2000)に基づき、「Cerius2」(UNI-X(登録商標)

マシンのソフト)を使用して作成した。図17は図16に示すa軸方向からみた場合における多孔質粒子のメソ細孔のヘキサゴナル構造を模式的に示すモデル図である。また、図18は図17の拡大図である。これら図17及び図18は、多孔質粒子の細孔壁内において-O-1.5Si-C₆H₃-SiO_{1.4}-で表される組成のユニット(骨格)が層状に形成されていることを示す図である。図19は図16に示すb軸方向からみた場合における多孔質粒子のメソ細孔のヘキサゴナル構造を模式的に示すモデル図である。また、図20は図19の拡大図である。更に、図21は多孔質粒子のメソ細孔内の分子構造を模式的に示すモデル図である。

【0175】次に、以下に示す手順により本発明にかかる固体電解質(合成例5～8)、合成例1の固体電解質の原料となるスルホン酸基が細孔内に導入されていない多孔質粒子を従来の高分子電解質中に分散させた固体電解質(比較合成例3)を作製し、各々の導電率を測定した。

【0176】【合成例5～8】合成例1の固体電解質をパーフルオロスルホン酸(Nafion、duPont社製)

| | 固体電解質の含有割合 | 導電率/ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ |
|--------|------------|------------------------------------|
| 合成例5 | 0.60 | 0.021 |
| 合成例6 | 0.80 | 0.017 |
| 合成例7 | 0.89 | 0.017 |
| 合成例8 | 0.91 | 0.015 |
| 比較合成例3 | (0.60)* | 0.0014 |

*多孔質粒子の含有割合を表す。

【0180】表1に示した結果から明らかなように、合成例5～8のペレットの場合は十分に高い導電率を達成することができたのに対して、比較合成例3のペレットは非常に小さい導電率を示した。この結果は、固体電解質において、スルホン酸基が導電性の発現に有效地に作用していることを示唆するものである。また、合成例5～8のペレットには測定後に多くのひびや割れが見られることから、固体電解質粒子自体の導電率は表1に示した測定値よりも大きいものと考えられる。

【0181】【実施例1】

【0182】以下に説明する手順により図1に示したものとの同様の構成を有する膜電極接合体を作製した。

【0183】電解質膜(膜厚: 20 μm)は以下に示す手順により作製した。すなわち、5 mmolの1,4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンを31 mmolのメ

t社製)のエタノール溶液(パーフルオロスルホン酸の含有率: 5%)と所定の配合比で混合してペースト化した。これを乾燥した後、錠剤成型器で圧力1100 kg/cm²で成形し、直径10 mmのペレットを得た。このとき、固定電解質の含有割合([固体電解質の配合量] / [固体電解質とパーフルオロスルホン酸との配合量の和])が質量換算で0.60、0.80、0.89、0.91となるようにして合成例5～8のペレットを作製した。

【0177】【比較合成例3】合成例1と同様にして多孔質粒子を作製した後、固体電解質の作製工程(スルホン酸化工程)を行わずにそのままパースルホン酸/エタノール溶液と混合したこと以外は合成例5と同様にして、ペレット(多孔質粒子の含有割合(重量換算値): 0.60)を作製した。

【0178】【導電率の測定試験】得られた合成例5～8及び比較合成例3のそれぞれを2枚のパーフルオロスルホン酸膜(Nafion 112、duPont社製)で挟み、これを導電性測定セル(電極: パーフルオロスルホン酸(Nafion)溶液によるコーティングが施された円盤状の白金黒めっき、電極直径: 10 mm)に装着して圧力32 kg/cm²で電極を押し付けた。このセルを純水に浸漬し、LCRメータにて1 kHzでの交流抵抗を測定することにより合成例5～8及び比較合成例3のそれぞれの導電率を求めた。得られた結果を表1に示す。

【0179】

【表1】

タノールに完全に溶解させた溶液(以下、「溶液A」という)を調製した。また、2 mmolのオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリドを220 mmolの水に50～60°Cで加熱することにより完全に溶解させ、室温まで冷却してから20 μLの2 mol/L塩酸水溶液を添加した溶液(以下、「溶液B」という)を調製した。溶液Bに溶液Aを徐々に加えてスターラーを用いて激しく攪拌すると、攪拌開始直後はにごりが見えたが次第に透明な溶液に変化した。この溶液をディップコート法によりポリエチレン基板にコートした。このコート膜を形成した基板を50質量%発煙硫酸に浸漬して95～105°Cで5時間加熱した。室温まで冷却した後、エタノールを加えて過剰の発煙硫酸を分解させた。次いで、コート膜を形成した基板を取り出し、水で充分に洗浄した後、イオン交換水中で1時間煮沸した。更に、6 mol

I / L 塩酸中で1晩放置した後に乾燥した。最後に、基板からコート膜をゆっくりはがすことにより、膜厚が20 μmの電解質膜を得た。

【0184】触媒層形成用のペーストはアノード、カソードとともに次のようにして調製した。すなわち、触媒層形成用のペーストとして、60質量%白金担持カーボン微粒子と、パーフルオロスルホン酸ポリマー（商品名：Nafion、duPont社製）のアルコール水溶液（パーフルオロスルホン酸の含有率：5%）とを質量比で1:8となるように調節した液を調製した。

【0185】ここで、電極のガス拡散層は、アノード及びカソードともに撥水性カーボンクロス（織維織布）を撥水性カーボン粉末層（カーボンブラックとPTFEの混合物）で目詰めした厚さ300 μmのものを用いた。

【0186】アノード及びカソードの触媒層は、上記の触媒層形成用のペーストを上記固体電解質膜の両面にそれぞれ白金担持量が0.4 mg/cm²となるように塗布して乾燥させることにより作製した。

【0187】そして、触媒層を形成した電解質膜とガス拡散層を以下のようにして接合し、膜電極接合体（有効電極面積：1 cm²）を作製した。すなわち、2つのガス拡散層をそれぞれの撥水性カーボン粉末が形成された面同士を内側に向けて対向させ、その間に触媒層を形成した電解質膜を挟み込んだ状態でホットプレスを行い接合させた。

【0188】【実施例2】スパッタリング法により実施例1で使用した電解質膜の両面に、白金とカーボンとを同時に蒸着させて電解質膜の最表面から細孔の表層部まで触媒層（厚さ：1 μm、白金担持量：0.4 mg/cm²）を形成したこと以外は、実施例1と同様にして膜電極接合体を作製した。

【0189】【実施例3】以下に示す手順で作製した固体電解質膜を用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜電極接合体を作製した。

【0190】すなわち、実施例1の電解質膜の構成材料に用いたものと同様の固体電解質を使用し、この固体電解質とパーフルオロスルホン酸ポリマー（商品名：Nafion、duPont社製）のアルコール水溶液（パーフルオロスルホン酸の含有率：5%）とを混合し、キャスト製膜することにより固体電解質を含有する電解質膜を得た。なお、固体電解質とパーフルオロスルホン酸溶液との混合比は、乾燥固体分の質量比として、固体電解質の質量：パーフルオロスルホン酸ポリマーの質量=2:8とした。

【0191】【実施例4】以下に示す手順で作製した固体電解質膜を用い、更にこの膜に以下の手順により触媒層を形成したこと以外は、実施例1と同様にして膜電極接合体を作製した。

【0192】すなわち、支持体部としてアルミナメンブレンフィルター（膜厚：20 μm、貫通孔の孔径：0.1

μm、面の開孔率75%）を用い、各孔の中に実施例1に使用したものと同様の電解質膜を形成し、スパッタリング法により膜の表面に白金とカーボンからなる実施例2と同様の触媒層を形成した。

【0193】【比較例1】膜厚25 μmの高分子電解質膜（商品名：Nafion111、膜厚：25 μm、duPont社製）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜電極接合体を作製した。

【0194】【比較例2】高分子電解質膜（商品名：Nafion111、膜厚：25 μm、duPont社製）を用いたこと以外は、実施例2と同様にして膜電極接合体を作製した。

【0195】【電池特性評価試験】上記の実施例1～実施例4並びに比較例1及び比較例2の膜電極接合体にガス流路の形成されたセパレータを装着して図2に示したものと同様の構成を有する測定セル（燃料電池）を作製し、電子負荷と直流電源（北斗電工社製、商品名：±2 V 20 A放電電源）を用いて各測定セルの電流電圧特性試験を行った。

【0196】実施例1、実施例3及び比較例1の測定条件は、各測定セルに導入する水素及び空気を加湿しない無加湿条件とし、水素圧力：0.2 MPa（ゲージ圧）、空気圧力：0.2 MPa（ゲージ圧）、測定セルの作動温度：100°C、出力電流密度：0.5 A/cm²とした。また、実施例2、実施例4及び比較例2の測定条件は、測定セルの作動温度を120°Cとした以外は、上記の測定条件と同様の条件とした。

【0197】そして、上記測定条件のもとで起動させた後、30分経過した後の各測定セルの電池電圧（オーム損を含む端子間電圧）を測定した。

【0198】測定の結果、実施例1の測定セルの電池電圧は0.72Vであり、安定した発電が可能であった。また、実施例2の測定セルの電池電圧は0.62Vであり、安定した発電が可能であった。更に、実施例3の測定セルの電池電圧は0.48Vであり、安定した発電が可能であった。また、実施例4の測定セルの電池電圧は0.40Vであり、安定した発電が可能であった。これに対して、比較例1及び比較例2の測定セルは短時間で膜がドライアップして膜抵抗が増大し、発電を継続することができなかった。

【0199】

【発明の効果】本発明の膜電極接合体によれば、電池反応の生成水を電解質膜の加湿に効率よく利用することができ、外部から電解質膜に供給する水量を低減するか又は遮断した場合であっても高い出力を安定的に得ることができる。即ち、アノードに供給する反応ガス及び/又はカソードに供給する反応ガスの少なくとも一方における水蒸気分圧を膜電極接合体の作動温度における飽和水蒸気圧未満とした場合であっても高い出力を安定的に得ることができる。また、本発明の燃料電池によれば、該

膜電極接合体を備えているため発電システム全体の規模を容易にコンパクト化することができ、高いエネルギー変換効率を得ることができる。更に、本発明の電気分解セルによれば、該膜電極接合体を備えているため電解システム全体の規模を容易にコンパクト化することができ、高い電解変換効率を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の膜電極接合体の第一実施形態を示す模式断面図である。

【図2】 図1に示した膜電極接合体を備える燃料電池の好適な一実施形態を示す模式断面図である。

【図3】 本発明の膜電極接合体の第二実施形態にかかる電解質膜の構成を示す分解斜視図である。

【図4】 図1に示した膜電極接合体を備える電気分解セルの一実施形態を示す模式断面図である。

【図5】 図1に示した膜電極接合体の別の実施形態を示す模式断面図である。

【図6】 合成例1の多孔質粒子及び固体電解質について得られたX線回折パターンを示すグラフである。

【図7】 合成例1の多孔質粒子及び固体電解質について得られたX線回折パターンを示すグラフである。

【図8】 合成例1の多孔質粒子及び固体電解質について得られた窒素吸着等温線を示すグラフである。

【図9】 図9は、合成例1の多孔質粒子及び固体電解質について得られた細孔径分布曲線を示すグラフである。

【図10】 図10は、合成例1の固体電解質について得られた水酸化ナトリウム滴定曲線であり、aは0.05N 水酸化ナトリウム水溶液の滴定量とpHとの相関を表し、bは0.05N 水酸化ナトリウム水溶液の滴定量とd(pH)/dV (pHを滴下量Vで微分した値)との相関を表す。

【図11】 図11は、合成例1及び比較合成例2の固

体電解質、並びに比較合成例2の多孔質粒子について得られた25°Cでの水蒸気吸着等温線を示すグラフである。

【図12】 空気気流中において熱重量分析を行った場合における合成例1の固体電解質の原料となる多孔質粒子の重量変化のプロファイルを示すグラフである。

【図13】 窒素気流中において熱重量分析を行った場合における合成例1の固体電解質の原料となる多孔質粒子の重量変化のプロファイルを示すグラフである。

【図14】 合成例1の固体電解質の原料となる多孔質粒子のTEM写真である。

【図15】 合成例1の固体電解質の原料となる多孔質粒子のTEM写真である。

【図16】 合成例1の固体電解質の原料となる多孔質粒子の内部構造を模式的に示す斜視図である。

【図17】 図16に示すa軸方向からみた場合における多孔質粒子のメソ細孔のヘキサゴナル構造を模式的に示すモデル図である。

【図18】 図17の拡大図である。

【図19】 図16に示すb軸方向からみた場合における多孔質粒子のメソ細孔のヘキサゴナル構造を模式的に示すモデル図である。

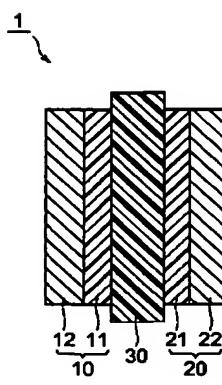
【図20】 図19の拡大図である。

【図21】 多孔質粒子のメソ細孔内の分子構造を模式的に示すモデル図である。

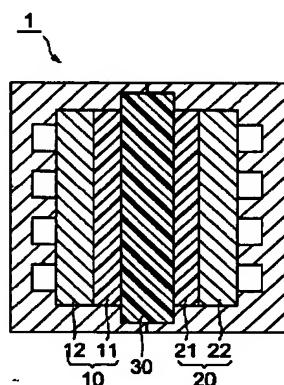
【符号の説明】

1…膜電極接合体、2…燃料電池、3…電気分解セル、10…アノード、11…アノード触媒層、12…ガス拡散層、20…カソード、21…カソードの触媒層、30, 30A…電解質膜、31…支持体部、32…イオン伝導部、40…セパレータ、41…アノード反応ガス流路、50…セパレータ、51…カソード反応ガス流路、60…電圧印加部、h31…連通孔。

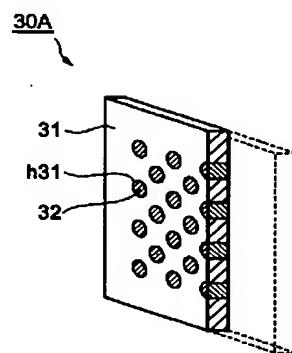
【図1】



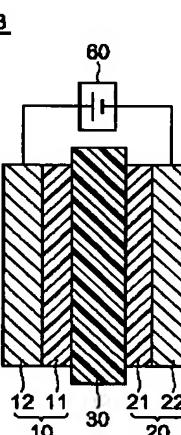
【図2】



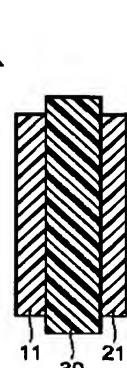
【図3】



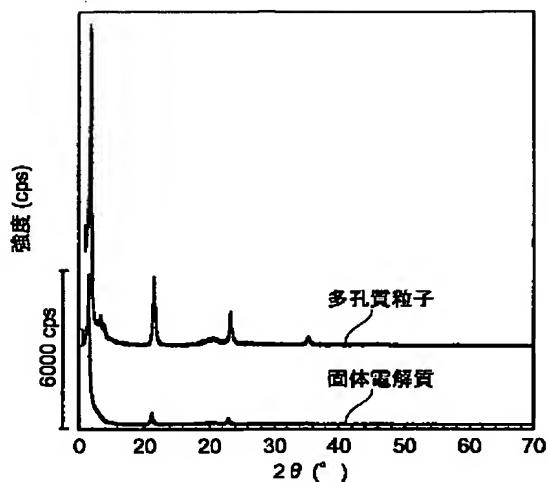
【図4】



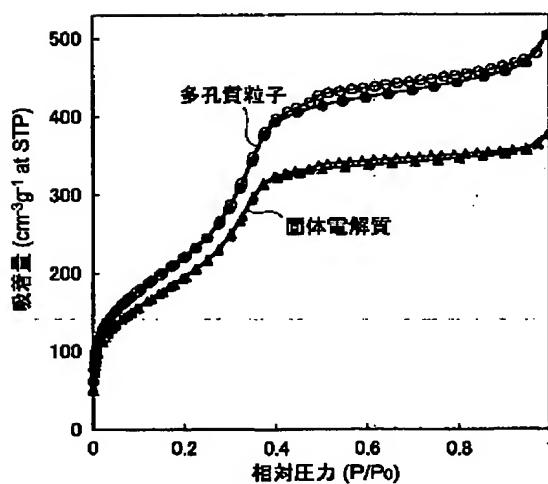
【図5】



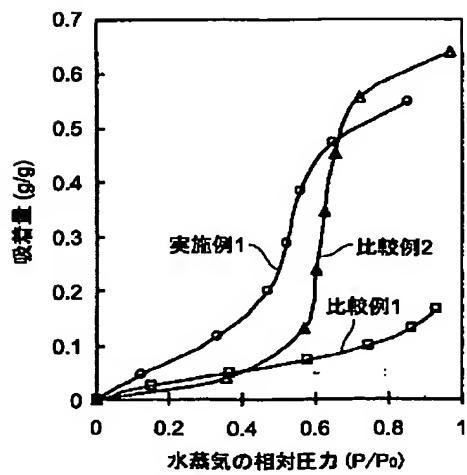
【図6】



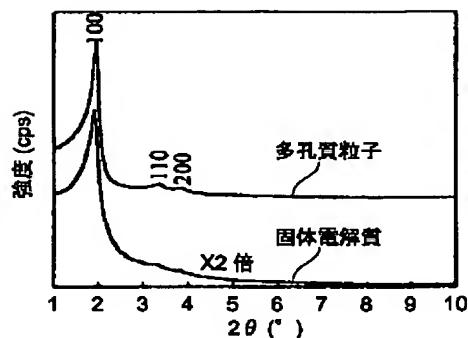
【図8】



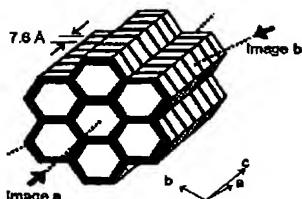
【図11】



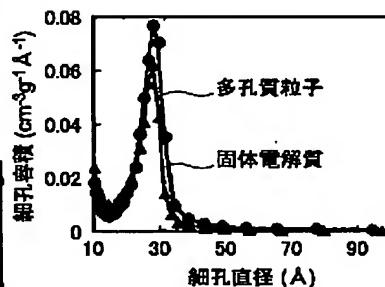
【図7】



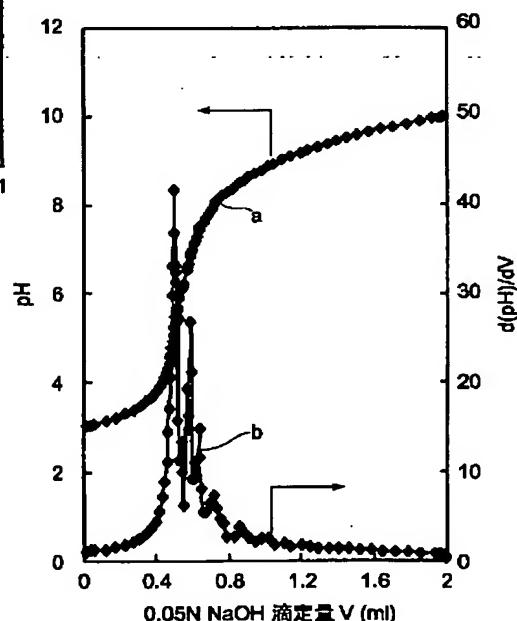
【図16】



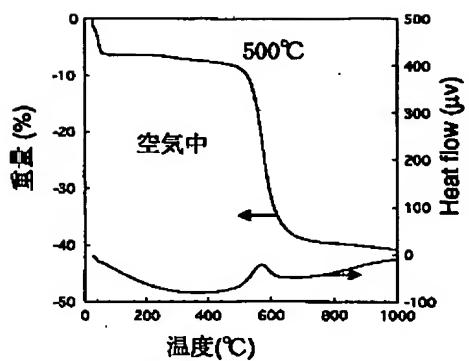
【図9】



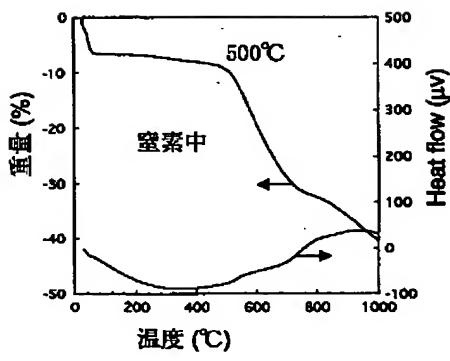
【図10】



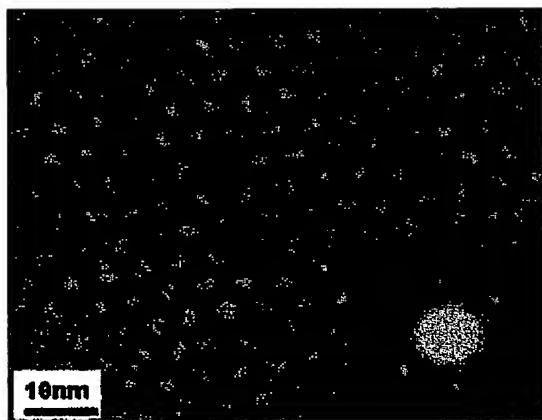
【図12】



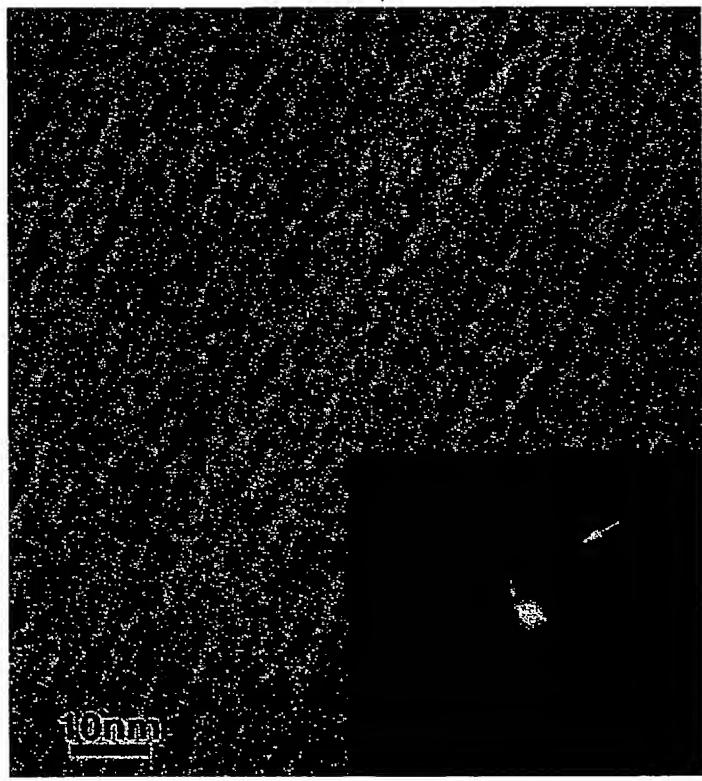
【図13】



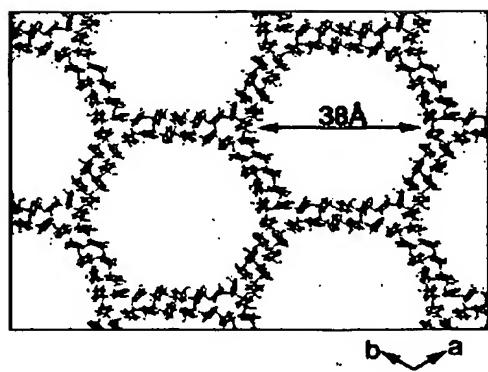
【図14】



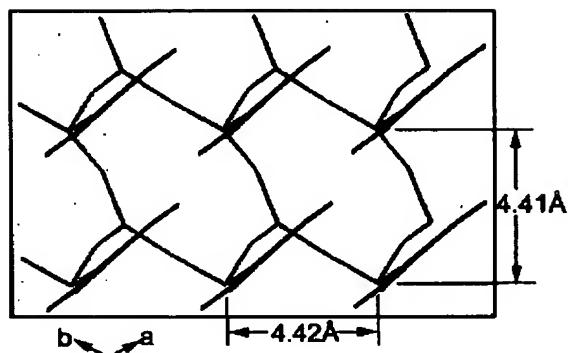
【図15】



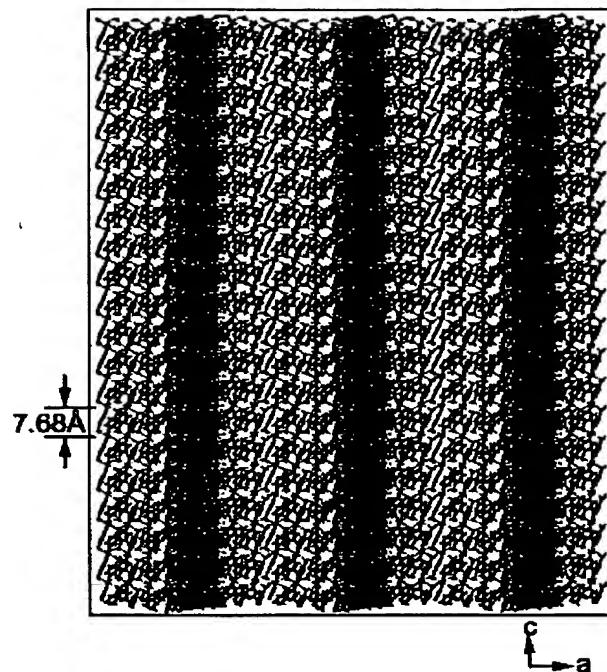
【図17】



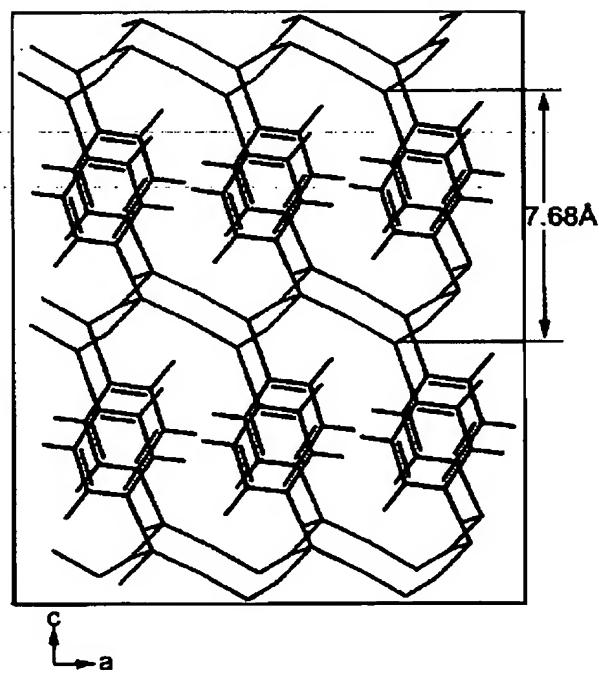
【図18】



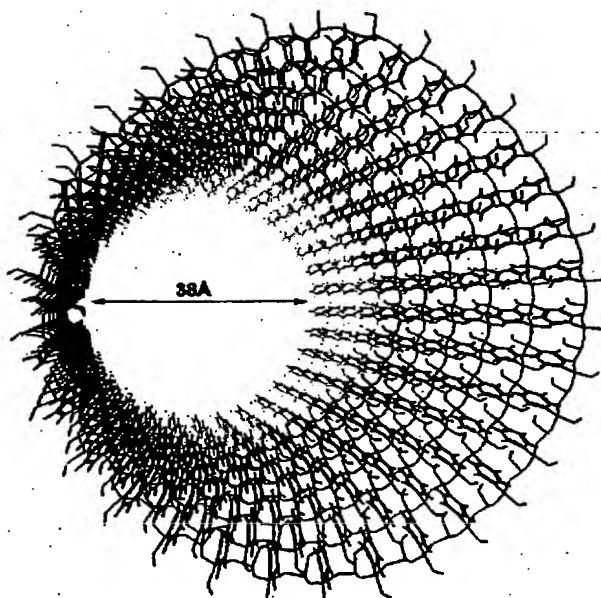
【図19】



【図20】



【図21】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 識別記号
H 01 M 8/10

F I
C 2 5 B 11/20

テマコード(参考)

(72) 発明者 川角 昌弥
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の 1 株式会社豊田中央研究所内
(72) 発明者 長谷川 直樹
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の 1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 森本 友
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の 1 株式会社豊田中央研究所内
(72) 発明者 津坂 恵子
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の 1 株式会社豊田中央研究所内
F ターム(参考) 4K011 AA12 AA30 BA07 CA04 CA13
5H018 AA06 AS02 AS03 CC06 EE02
5H026 AA06 BB03 CX05 EE01 HH02
HH04 HH05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.